N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 12 172

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

PARIS 6

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marek KIRSZENBAUM

INTERACTIONS IONS-MOLECULES D'INTERET BIOLOGIQUE

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE VIBRATIONS DE LA COMPLEXATION DU MAGNESIUM AVEC DES MOLECULES QUINONIQUES HYDROXYLEES

Soutenue le 14 juin 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	R. DAUDEL	Président
	C. QUIVORON	
	J. LASCOMBE	
Mlle	M.L. JOSIEN	Examinateurs
M.	E. ROTH	
Mlle	J.M. LEBAS	
M.	J.P. LEICKNAM	Invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 12 172

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

PARIS 6

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Marek KIRSZENBAUM

INTERACTIONS IONS-MOLECULES D'INTERET BIOLOGIQUE

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE VIBRATIONS DE LA COMPLEXATION DU MAGNESIUM AVEC DES MOLECULES QUINONIQUES HYDROXYLEES

Soutenue le 14 juin 1976, devant la Commission d'Examen

MM.	R. DAUDEL	Président
	C. QUIVORON	
	J. LASCOMBE	
Mlle	M.L. JOSIEN	Examinateurs
M.	E. ROTH	
Mlle	J.M. LEBAS	
M.	J.P. LEICKNAM	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Joanna,

A mes Parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548102_0033

B - Discussion

1. Vibrations de valence ν C = O
2. Vibrations de valence ν C - O
3. Vibrations CC et CH du squelette quinonique
4. Vibrations magnésium-oxygène

Chapitre III - Structure électronique du cycle chelaté 111

A - Spectres infrarouges
B - Spectres d'absorption électrique

Chapitre IV - Structure moléculaire des anthraquinone-olates de magnésium 115

A - Coordinance de magnésium
B - Considérations théoriques ; Théorie des répulsions des paires d'électrons des couches de valence
C - Configuration des anthraquinone-olates de magnésium

Chapitre V - Nature des liaisons Mg-O 121

A - Etude des spectres Raman
B - Estimation de distribution des charges sur le magnésium

Conclusion 125
Bibliographie 126

- QUATRIEME PARTIE : Application à l'étude par spectrométrie vibrationnelle des molécules d'intérêt biologique : la rugulosine et la lutéoskyrine 129

Introduction 130
Chapitre I - Etude bibliographique 132

A - Structure et l'effet toxique
B - Mécanisme d'action biologique, rôle du magnésium
C - Spectres infrarouges

Chapitre II - Etude des spectres infrarouges de la rugulosine, de la lutéoskyrine et leurs dérivés deutérés 135

A - Attribution des vibrations des groupements C = O et OH (D)

Conclusion 141
Bibliographie 142

- CONCLUSION GENERALE 144

- CONDITIONS EXPERIMENTALES 147

Ce travail a été réalisé au Département de Recherche et Analyse du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay - Laboratoire d'Optique en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique du C.N.R.S.-Thiais et le Département de Biologie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur R. DAUDEL, Professeur à l'Université de Paris VI d'avoir accepté de patronner mon travail auprès de l'Université de Paris VI et d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je suis extrêmement reconnaissant à Mademoiselle M.L. JOSIEN, Professeur Honoraire à l'Université de Paris VI qui, après avoir dirigé ma thèse de 3ème Cycle, a bien voulu assumer la direction de ce travail, me faire profiter de ses conseils et faire partie de mon jury.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement Mademoiselle J.M. LEBAS, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour avoir guidé avec une grande compétence et beaucoup d'attention certaines parties de ce travail et pour m'avoir conseillé lors de la rédaction.

Je suis reconnaissant à Monsieur E. ROTH, Chef du Département de Recherche et Analyse du C.E.N. Saclay et Monsieur J.P. LEICKNAM, Ingénieur au C.E.A., pour m'avoir permis la réalisation de ce travail en m'accueillant dans le Laboratoire d'Optique.

Monsieur C. QUIVORON, Professeur à l'Université de Paris VI et Monsieur J. LASCOMBE, Professeur à l'Université de Bordeaux I ont bien voulu accepter de venir juger ma thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Que Monsieur J.C. BOUHET et Madame A.M. TISTCHENKO, Ingénieurs au C.E.A., ne soient pas oubliés pour leurs amicales collaborations et l'aide qu'ils m'ont apportée.

J'adresse mes remerciements à mes collègues boursiers de thèse du Laboratoire, Messieurs R. PLUS, J.M. DELABAR et J. MOINET qui m'ont constamment soutenu et aidé.

Je remercie enfin le personnel du Service Documentation qui a assuré la réalisation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION GENERALE 1

- PREMIERE PARTIE : Etude des spectres infrarouges de la 1-hydroxy- de la 1,4-dihydroxy- anthraquinones et de leurs dérivés deutérés 3

Introduction

Chapitre I - Etude bibliographique 5

A - Structures et attrbutions des spectres de vibrations

B - Interactions intramoléculaires dans les hydroxyquinones

Chapitre II - Attributions des spectres de vibrations de l'anthraquinone-9,10, de la 1-hydroxy et de la 1,4-dihydroxy-anthraquinones 12

A - Dénombrement des vibrations fondamentales

B - Attribution des vibrations du squelette de l'anthraquinone-9,10 et de ses dérivés hydroxylés

C - Attribution des vibrations des groupements C = O et COH (D)

Conclusion 38

Bibliographie 39

- DEUXIEME PARTIE : Etude des spectres infrarouges et Raman d'acétyl-acétonates de métaux divalents ; Détermination de la structure de l'acétylécatonate de magnésium 45

Introduction 46

Chapitre I - Etude bibliographique 47

A - Structure et attribution des spectres infrarouges et Raman de l'acétylacétone

B - Structures des acétylacétonates de métaux divalents

C - Spectres infrarouges et Raman des acétylacétonates métalliques

Chapitre II - Détermination de la structure de l'acétylacétonate de magnésium 57

A - Choix des acétylacétonates étudiés

B - Détermination des masses moléculaires

C - Spectres infrarouges et Raman

D - Discussion

Conclusion 73

Bibliographie 75

- TROISIEME PARTIE : Etude des spectres de vibrations des anthraquinone-olates de magnésium. Application à la structure des complexes et la nature des liaisons magnésium-oxygène 80

Introduction 81

Chapitre I - Etude bibliographique 82

Chapitre II - Attribution des spectres infrarouges et Raman des anthra-quinone-olates de magnésium 86

A - Résultats expérimentaux

INTRODUCTION GENERALE

L'importance primordiale du magnésium en synthèse chimique organique n'est plus à démontrer. De plus, cet élément joue un rôle fondamental en biochimie car il participe à différents processus biologiques.

Le premier aspect, purement chimique, des composés de Grignard, a été très largement étudié par les moyens chimiques et physico-chimiques ; un effort particulier a concerné la nature des liaisons magnésium-carbone et magnésium-halogène.

Le second aspect, concernant l'action du magnésium dans les processus biologiques, a été souvent négligé bien que cet ion soit présent dans pratiquement toutes les cellules vivantes et soit indispensable pour leur développement. Le magnésium est alors engagé dans des molécules ou complexes oxygénés ou azotés ; ce sont donc les liaisons magnésium-oxygène et magnésium-azote qu'il est nécessaire d'étudier.

L'objet de ce travail porte sur les premières, une autre étude effectuée dans le Laboratoire d'Optique étant consacrée à l'examen des liaisons Mg-N [+].

(+) R. PLUS - Thèse de Doctorat d'Etat - Paris 1976.

Nous nous sommes intéressés à la rugulosine et la lutéoskyrine, deux pigments de Penicillium Rugulosum Thom et Penicillium Islandicum Sopp susceptibles de se complexer avec le magnésium. Le second complexe,avec la lutéoskyrine,provoque des troubles hépatiques graves et même l'apparition d'un cancer du foie, sans doute par un blocage du code génétique résultant de l'association lutéoskyrine-Mg^{2+}-ADN. La rugulosine et la lutéoskyrine ont une structure se rapprochant des bis-anthraquinones hydroxylées.

L'examen physico-chimique des complexes lutéoskyrine-Mg^{2+} et à fortiori lutéoskyrine-Mg^{2+}-ADN présente de grandes difficultés en raison de la complexité chimique et structurale de telles molécules. Nous nous sommes donc proposés d'étudier des composés possédant également des liaisons magnésium-oxygène d'une structure comparable mais plus simple et en particulier l'acétylacétonate et les anthraquinone-olates de magnésium.

Nous avons utilisé la spectrométrie de vibrations car cette technique est particulièrement bien adaptée pour les études des interactions entre les atomes et les molécules.

A partir des attributions des spectres de vibrations nous avons pu tirer des renseignements sur la structure moléculaire des complexes magnésiés, la structure du cycle chelaté et la nature des liaisons magnésium-oxygène. Pour ces études nous nous sommes aidés de la substitution isotopique ^{24}Mg / ^{26}Mg.

Ces résultats nous conduisent à proposer des modèles de complexes pouvant être appliqués aux complexes magnésiés des molécules d'intérêt biologique bis-anthraquinoniques hydroxylés.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DE LA 1-HYDROXY, DE LA 1,4-DIHYDROXYANTHRAQUINONES ET DE LEURS DERIVES DEUTEROXYLES

INTRODUCTION

Dans cette partie nous présenterons, d'une part, un relevé des travaux antérieurs concernant les structures et les spectres de vibrations de la parabenzo-, de la naphto-, de l'anthraquinone et des hydroxyanthraquinones, d'autre part, nous proposerons une attribution complète des spectres vibrationnels dans la région 4 000 - 50 cm^{-1} de l'anthraquinone et de ses dérivés 1-hydroxy-(1-OH-AQ), 1-deutéroxy-(1-OD-AQ), 1,4-dihydroxy-(1,4-$(OH)_2$-AQ) et 1,4-dideutéroxy-(1,4-$(OD)_2$-AQ). Cette attribution s'appuie sur les spectres de vibrations que nous avons effectués et sur les données de la littérature.

La connaissance de ces attributions était indispensable pour l'examen spectroscopique des anthraquinone-olates de magnésium (Troisième Partie).

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A - Structures et attributions des spectres de vibrations

Les molécules quinoniques telles que la parabenzoquinone, la naphtoquinone-1,4, et l'anthraquinone-9,10, ont fait l'objet de nombreux travaux spectroscopiques aussi bien en infrarouge qu'en Raman.

La structure de la parabenzoquinone a été déterminée par diffraction des rayons X par TROTTER / 1 / : sa symétrie ponctuelle est alors D_{2h}. L'attribution des spectres infrarouges et Raman a été rendu très complète par les travaux de DAVIES et coll. / 2 /, CHARNEY et coll. / 3 , 4 , 5 /, ANNO et coll. / 6 , 7 /, STAMMREICH et coll. / 8 /, et LUNELLI et coll. / 9 /.

De plus, les fréquences de la totalité des vibrations attendues dans les spectres infrarouges et Raman ont été calculées par ANNO et coll. / 6 , 7 / et DECHAMPS et coll. / 10 / en utilisant le champ de force de valence.

La structure de la naphtoquinone-1,4, figure I.1, déterminée par GAULTIER et coll. / 11 , 12 / par diffraction des rayons X, conduit à une symétrie ponctuelle de la molécule isolée C_{2v} .

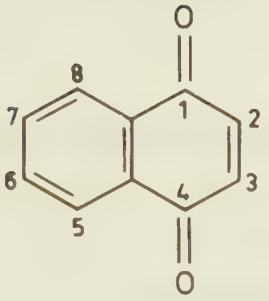
La plupart des 48 vibrations ont été repérées sur les spectres correspondant par SINGH et coll. / 12 / (IR , R), PECILE et coll. / 13 / (IR) et STENMAN et coll. / 14 / (R). Un calcul des fréquences de vibrations fondamentales a été effectué par DESCHAMPS et coll. / 15 / en utilisant le champ de force du benzène.

La molécule isolée de l'anthraquinone-9,10 (figure I.1) est d'une symétrie ponctuelle D_{2h} ; sa structure cristalline a été déterminée par LONSDALE et coll. / 16 / par diffraction de rayons X. Les diverses attributions de 28 vibrations actives en infrarouge et de 33 vibrations actives en Raman ont été proposées par PECILE et coll. / 17 / (IR), SINGH et coll. / 12 / (IR , R) et STENMAN et coll. / 18 / (R). On remarque néanmoins certaines divergences entre les attributions proposées. Les fréquences des vibrations dans le plan ont été calculées par STROKACH et coll. / 19 /.

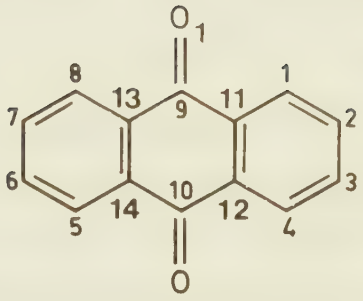
Les structures des différents hydroxynaphto- et anthraquinones sont bien moins connues.

Les études par diffraction des rayons X ont permis de déterminer la structure moléculaire de la 5-hydroxynaphtoquinone / 20 /, de la 5,8-dihydroxynaphtoquinone / 21 /, de la 1,4-dihydroxyanthraquinone / 22 , 23 /, figure I.1, et de la 1,5-dihydroxyanthraquinone / 24 , 25 / affirmant une structure plane des noyaux quinoniques, les oxygènes étant légèrement hors du plan de la molécule.

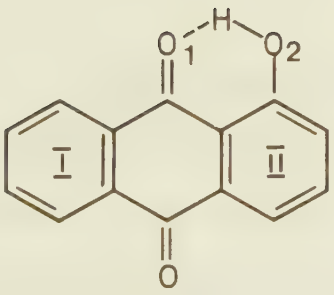
De plus, COHEN et coll. / 26 , 27 / ont déterminé, à l'aide d'autres méthodes physicochimiques, telles que les mesures de la polarisation diélectrique, moments dipolaires, RMN et spectrométrie de masse, la structure de la 5,8-dihydroxynaphtoquinone et 1,4-dihydroxyanthraquinone (figure I.1).



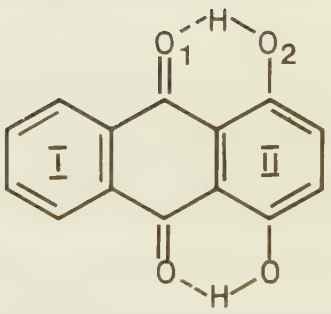
NQ - 1,4



AQ - 9,10



1 - OH - AQ



1,4 - $(OH)_2$ - AQ

Fig. I-1 Naphtaquinone; Anthraquinone et ses dérivés hydroxylés

L'attribution des spectres infrarouges est très incomplète. En dehors des travaux concernant les vibrations ν C = O et ν OH dont nous discuterons dans la Partie B, on relève quelques attributions proposées par WALKER / 28 / et JAWORSKA et coll. / 29 , 30 / pour la 1-OH-AQ et BARUAH et coll. / 31 / pour la 1,4-$(OH)_2$-AQ.

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude des hydroxyanthraquinones par spectrométrie Raman.

B - Interactions intramoléculaires dans les quinones hydroxylées

Etude de la liaison hydrogène

La plupart des études spectroscopiques des naphto- et autres quinones hydroxylées portent sur l'influence de la liaison hydrogène intramoléculaire sur les bandes des vibrations de valence ν O-H et ν C = O .

FLETT / 32 /, à partir des fréquences des bandes ν OH et ν C = O de la 1-OH-AQ ainsi que d'autres dérivés hydroxylés, a envisagé l'existence des différentes formes de résonance.

JOSIEN et coll. / 33 , 34 , 35 , 36 / ont étudié l'influence de la structure moléculaire des quinones hydroxylés sur les vibrations ν OH et ν C=O par spectroscopie infrarouge ainsi que les déplacements de cette dernière bande en fonction du potentiel d'oxydo-réduction. Ainsi ils ont pu mettre en évidence l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire. HADZI et coll. / 36 , 37 / qui examinaient en plus des bandes ν OH et ν C = O , les bandes de vibrations de déformation δ OH dans le plan et γ OH hors du plan de quelques hydroxy-anthraquinones ainsi que de leurs dérivés deutériés, ont pu montrer que la liaison hydrogène C = O ... H - O est asymétrique.

La contribution des électrons π de la liaison C = O et des noyaux aromatiques de la molécule, dans la liaison hydrogène intramoléculaire, a été

étudiée par SHIGORIN et coll. / 39 , 40 /. Ainsi ils ont représenté l'énergie totale de cette liaison hydrogène comme une somme de l'énergie due aux interactions avec les électrons π : E_π , celle des interactions accepteur-donneur E_a et des interactions dipolaires E_d sous forme

$$E = E_\pi + E_a + E_d$$

La partie de l'énergie de la liaison hydrogène due aux interactions avec les électrons π (N_π) peut alors être exprimée sous la forme suivante :

$$N_\pi = \frac{E_\pi}{E} = \frac{E - (E_a + E_d)}{E}$$

D'après les résultats obtenus par ces auteurs, la contribution des électrons π à la liaison hydrogène intramoléculaire peut atteindre 50 à 85 % de l'énergie totale dans le cas des aminoanthraquinones.

CHUMBALOV et coll. / 41 / ont examiné par spectroscopie ultraviolette et infrarouge une série de composés anthraquinoniques avec les dérivés tels que 2-méthyl- et 4,5-dihydroxy- 2-méthyl-anthraquinone (acide chrysophanique) ainsi que les dérivés aminés ; ils ont pu montrer l'effet sur la position de la bande des vibrations ν C = O de la substitution sur le noyau quinonique des groupes polaires comme -OH et $-NH_2$, cette fréquence est abaissée par suite de la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Une étude infrarouge de 60 dérivés de l'anthraquinone à l'état solide dans la région 4 000 - 650 cm^{-1} a été effectuée par BLOOM et coll. / 42 / de l'influence sur les bandes de vibrations ν OH et ν C = O de la position et du nombre de groupements -OH. Leurs résultats, confirmés par KIDO et coll. / 43 /, peuvent être résumés ainsi :

1°- Les dérivés de l'anthraquinone avec un ou plusieurs groupements -OH en position β (2, 3, 6 ou 7-) présentent une ou plusieurs bandes fines dans la région 3 600 - 3 150 cm^{-1}.

2°- Les mêmes dérivés présentent une bande intense due aux vibrations ν C = O dans la région 1 678 - 1 653 cm^{-1}.

3°- Les dérivés avec un groupement -OH en position α (1, 4, 5 ou 8-) présentent deux bandes de vibrations ν C=O , l'une intense dans la région 1 675 - 1 647 cm^{-1} et la seconde, encore plus intense, entre 1 637 et 1 621 cm^{-1} avec un écart de fréquences $\Delta \nu$ de l'ordre de 24 à 38 cm^{-1}.

4°- Les dérivés ayant deux groupements -OH en position 1, 4- ou 1,5- ont des spectres qui présentent une bande unique et intense ν C = O dans la région 1 645 - 1 608 cm^{-1}.

5°- Les dérivés ayant deux groupements -OH en position 1,8- ont des spectres présentant deux bandes ν C = O , la première dans la région 1 678 - 1 661 cm^{-1} et la seconde plus intense entre 1 626 et 1 616 cm^{-1} avec un écart de fréquence $\Delta \nu$ de l'ordre de 40 - 57 cm^{-1}.

6°- Les dérivés ayant trois groupements -OH en position 1, 4, 5- ont des spectres présentant une seule bande ν C = O dans la région 1 616 - 1 592 cm^{-1}.

7°- Les dérivés ayant quatre groupements -OH en position 1, 4, 5, 8- ont des spectres qui présentent également une seule bande ν C = O dans la région 1 592 - 1 572 cm^{-1}.

8°- La bande des vibrations de valence du cycle ν C = C se situe dans le cas des anthraquinones hydroxylées en position 1,4- et 1,5- au-dessus de 1 575 cm^{-1} et dans le cas de substitution en position 1, 4, 5- au-dessous de 1 575 cm^{-1}. Dans le cas des dérivés 1, 4, 5, 8- tétrahydroxy- cette vibration se trouve confondue avec la bande des vibrations ν C = O .

D'autre part, les bandes des vibrations de valence ν OH des anthraquinones hydroxylées ayant un ou plusieurs groupements -OH en position α sont de très faibles intensités et d'une grande largeur, ce qui diminue considérablement la possibilité de leur étude.

Ces résultats sont en bon accord avec l'hypothèse d'existence d'une ou de plusieurs liaisons hydrogène intramoléculaires entre le proton du ou des groupements -OH en position α et l'oxygène du groupement carbonyle.

CHAPITRE II

ATTRIBUTION DES SPECTRES DE VIBRATIONS DE L'ANTHRAQUINONE-9,10 DE LA 1-HYDROXY ET DE LA 1,4-DIHYDROXYANTHRAQUINONES

A - Dénombrement de vibrations fondamentales

En admettant pour la molécule isolée de l'anthraquinone-9,10 une symétrie ponctuelle D_{2h}, on dénombre, dans l'approximation de la théorie des groupes, 66 vibrations fondamentales dont 28 vibrations actives en infrarouge ($11\ B_{1u} + 11\ B_{2u} + 6\ B_{3u}$) et 33 vibrations actives en Raman ($12\ Ag + 4\ B_{1g} + 6\ B_{2g} + 11\ B_{3g}$) ; les 5 vibrations du type Au sont inactives en infrarouge et en Raman.

Dans l'hypothèse de l'existence dans le squelette quinonique de deux noyaux benzéniques orthodisubstitués, les 66 vibrations fondamentales comprennent, d'une part, les vibrations du noyau benzénique et, d'autre part, les vibrations de la partie centrale.

A chacun des modes de vibrations du noyau benzénique (12 vibrations du squelette et 12 vibrations CH) correspondent deux vibrations de l'anthraquinone-9,10 du type " g " et du type " u " soit au total 24 vibrations du squelette et 24 vibrations CH.

La partie centrale comprend les 18 vibrations restantes dont 6 vibrations des groupements C = O et 12 vibrations du squelette.

De plus, étant donné que la maille cristalline de l'anthraquinone-9,10 est constituée de deux molécules / 16 / nous nous attendons à observer dans les spectres à l'état solide et en particulier à basse température, des dédoublements des bandes dus à l'effet de corrélation.

En effet, nous observons ces dédoublements dont l'écart des fréquences est, dans la plupart des cas, inférieur à 10 cm^{-1}.

Dans le cas de la 1-OH-AQ (symétrie ponctuelle C_s) (figure 1.1) on doit observer le même nombre de vibrations du squelette et des groupements C = O que dans l'anthraquinone-9,10. 3 vibrations CH seront remplacées par 3 vibrations C - O et, en plus, on doit observer 3 vibrations du groupement OH.

Dans la 1,4-$(OH)_2$-AQ (symétrie ponctuelle C_{2v}) 6 vibrations CH seront remplacées par 6 vibrations C - O et, en plus on dénombre 6 vibrations des groupements OH.

De plus, on s'attend à observer comme dans l'anthraquinone-9,10 des éclatements des bandes dans les spectres à l'état solide à basse température, dus à l'effet de corrélation. On sait, par exemple, que la maille cristalline de la 1,4-$(OH)_2$-AQ comprend 4 molécules / 22 /.

La symétrie des modes des vibrations des hydroxyanthraquinones en fonction de sa symétrie ponctuelle est présentée dans le Tableau 1.1, établie en choisissant les axes de la molécules en accord avec les recommandations de MULLIKEN / 50 /.

TABLEAU I-1 Types de symétrie des vibrations de l'anthraquinone -9,10 (D_2h) et ses dérivés hydroxylés C_{2v} et C_s

AQ - 9,10 D_{2h}	1,4-$(OH)_2$-AQ C_{2v}	1-OH-AQ C_s
A_g (R)		
B_{2u} (IR)	A_1 (IR,R)	
		A' (IR,R)
B_{3g} (R)		
B_{1u} (IR)	B_2 (IR,R)	
B_{2g} (R)		
A_u (-)	A_2 (R)	
		A" (IR,R)
B_{1g} (R)		
B_{3u} (IR)	B_1 (IR,R)	

B - Attribution des vibrations du squelette de l'anthraquinone-9,10 et de ses dérivés hydroxylés

Avant d'aborder une attribution des spectres infrarouges des hydroxy-anthraquinones il nous est apparu nécessaire de préciser et compléter l'attribution des spectres de vibrations de l'anthraquinone-9,10. En effet, les travaux antérieurs (Chapitre I) fournissent des attributions des bandes de l'anthraquinone souvent discutables.

Dans ce travail nous avons envisagé le squelette de l'anthraquinone comme constitué de deux cycles benzéniques orthodisubstitués réunis par deux ponts / 54 /. Cette hypothèse est en accord avec les données cristallographiques des distances interatomiques dans cette molécule. Comme le montre le Tableau I.2 pour l'anthraquinone-9,10 et la 1,4-$(OH)_2$-AQ si les longueurs des liaisons carbone-carbone des cycles extrêmes (C en positions 1, 2, 3, 4, 11, 12) sont comparables à celles du benzène, les liaisons carbone-carbone de la partie centrale (C en positions 9, 10, 11, 12) sont nettement plus longues et se rapprochent davantage des liaisons simples C-C.

Dans cette hypothèse nous avons adopté pour notation des modes de vibrations du squelette quinonique celle de l'anthracène / 55 / ; les deux molécules possédant la même symétrie ponctuelle D_{2h} / 16 , 57 /. Nous avons effectué une attribution des spectres infrarouges et Raman de l'anthraquinone-9,10 (figure I.2) et des spectres infrarouges (+) de ses dérivés hydroxylés (figures I.3 à I.7) en nous aidant des attributions de l'anthracène / 54 , 55 / et des benzènes orthodisubstitués / 53 /.

(+) Les spectres Raman de la 1-OH-AQ et la 1,4-$(OH)_2$-AQ n'ont pas pu être enregistrés (voir "Conditions expérimentales").

Composé	$C_1 - C_2$	$C_2 - C_3$	$C_3 - C_4$	$C_1 - C_{11}$	$C_4 - C_{12}$	$C_{11} - C_{12}$	$C_{11} - C_9$	$C_{12} - C_{10}$	$C_9 - O_1$	$C_1 - O_2$	Réf.
Anthraquinone-9,10	1,391	1,392	1,383	1,391	1,391	1,404	1,495	1,490	1,244	-	16
1,5-$(OH)_2$-AQ-9,10	1,399	1,397	1,365	1,395	1,379	1,429	1,469	1,495	1,214	1,343	25
Benzophénone	1,385	1,378	1,379	1,389	1,378	1,393	1,489	-	1,213	-	56
Hexaméthylbenzène	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,53	1,53	-	-	59
Anthracène	1,375	1,418	1,375	1,444	1,444	1,433	1,405	1,405	-	-	57
Benzène	1,398										58

Tableau I-2 Distances interatomiques dans les benzènes et les substitués, anthracène, anthraquinone et son dérivé hydroxylé.

Les vibrations peu variables des noyaux benzéniques (CC et CH) sont désignées par la notation de WILSON / 60 / pour le benzène ; à chaque mode benzénique correspond deux vibrations de l'anthraquinone par exemple au mode benzénique ν CC 8a, correspond pour l'anthraquinone les vibrations notées 8a (Ag) et 8a (B_{2u}). Les vibrations de déformation des liaisons CC centrales sont notées δ CC et γ CC . Les vibrations résultant du couplage entre les vibrations de valence CC de la partie centrale et les vibrations CC 1, 12, 6a, 6b du noyau benzénique, au nombre de 12, sont notées e, d, c, e', d', c'.

L'hypothèse de structure et les notations en découlant permettent de distinguer dans les hydroxyanthraquinones, le noyau benzénique substitué par un ou deux hydroxyles (II) du cycle benzénique non perturbé (I) (figure I.1).

Dans ce travail d'attribution des spectres de vibrations de l'anthraquinone-9,10 nous nous sommes aidés des résultats de PECILE et coll. / 17 / concernant l'étude du dichroïsme des spectres infrarouges du monocristal qui permet de déterminer le type de symétrie des vibrations.

De plus, nous avons consulté les résultats du calcul des fréquences des vibrations planes de STROKACH / 19 /.

De nombreuses fréquences des hydroxyanthraquinones appartenant à des modes benzéniques peu variables sont identiques à celles de l'anthraquinone-9,10 nous les avons attribuées au noyau non perturbé (I) et les fréquences perturbées au noyau (II).

L'ensemble des attributions de l'anthraquinone-9,10 et de ses dérivés hydroxylés est présenté sur les figures I.2 à I.7 et dans le Tableau I.3.

1 - Vibrations CC du squelette

On observe un abaissement des fréquences de vibrations ν CC de mode 8b et 8a dans le cycle benzénique (II) ; ces vibrations passent de 1 592 à 1 580 cm^{-1}

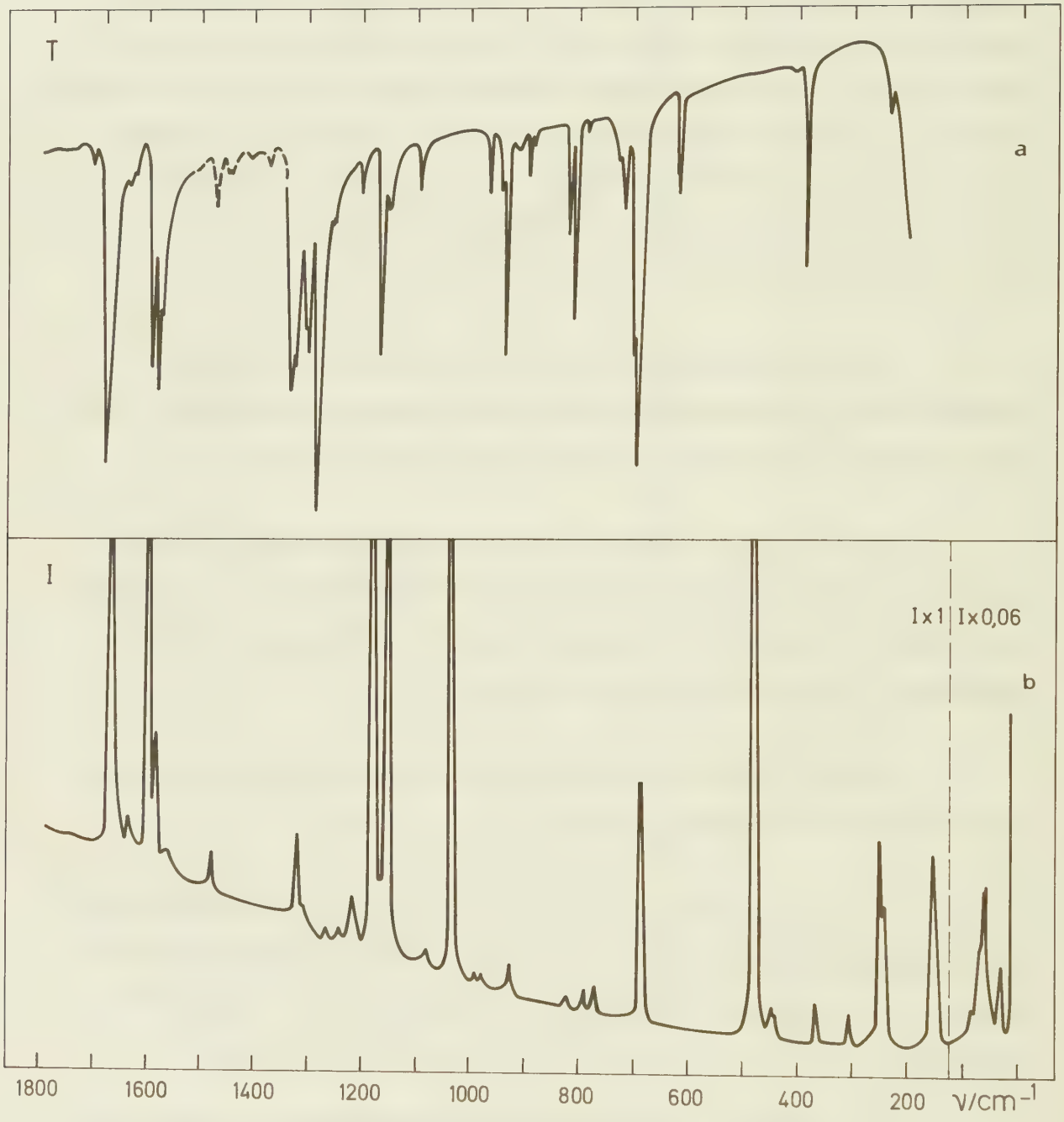


Fig. I-2 Spectre infrarouge **a**(à 77K) et Raman **b**(à 300K) de l'anthraquinone -9,10 à l'état solide

dans l'anthraquinone à 1 550 cm^{-1} dans ses dérivés hydroxylés, de même que les vibrations 19a et 19b du noyau (II). Par contre, on remarque généralement une faible perturbation des fréquences de vibrations c, d, e, c', d', e' ; cependant on note un abaissement de la vibration e (ν CC) de 32 cm^{-1} dans la 1,4-$(OH)_2$-AQ. Nous avons indiqué ci-dessus que ces vibrations résultent d'un couplage important entre les différentes parties du squelette anthraquinonique mais on attend que les vibrations e et e' possèdent un caractère marqué de vibrations de valence des C - C centraux.

La vibration du squelette hors du plan 16b (B_{3u}) de l'anthraquinone est attribuée à 695 cm^{-1} à partir du dichroïsme, alors qu'elle est à 468 cm^{-1} dans l'anthracène / 54 , 55 /. Cette vibration est sujette dans l'anthraquinone aux mêmes couplages que dans l'anthracène et au couplage supplémentaire possible avec γ C = O (B_{3u}). D'autre part, il semble que la fréquence de groupe γ C = O de l'anthraquinone, soustraite de tout couplage, serait au moins vers 248 cm^{-1} - fréquence γ C = O (B_{2g}) qui est la plus basse des fréquences du type de symétrie B_{2g}. En tenant compte qu'il faut situer une vibration de déformation d'ensemble de la molécule γ (E) (B_{3u}), qui est à 105 cm^{-1} dans l'anthracène / 55 /, et qu'une vibration B_{3u} a été affectée à 491 cm^{-1} / 17 / nous avons proposé l'attribution portée dans le Tableau I.3. Les fréquences à 695, 491 et 71 cm^{-1} résulteraient d'un couplage fort entre les vibrations de symétrie B_{3u} : 16b , γ C = O , γ (E). Le calcul de la répartition d'énergie potentielle des vibrations de la p-benzoquinone / 10 / indique l'existence d'un couplage important entre une vibration du squelette et γ C = O.

Dans la 1,4-$(OH)_2$-AQ le couplage des vibrations 16b (B_1) propre à chacun des noyaux, avec γ C = O (B_1) et γ (E) (B_1) correspondrait aux bandes fortes à 729 cm^{-1} 16b (II), à 700 cm^{-1} 16b (I), à 580 et 90 cm^{-1} γ C = O et γ (E).

Dans la 1-OH-AQ, le couplage des vibrations 16b (A"), propre à chacun des noyaux, avec les deux vibrations de symétrie A" : γ C = O libre et

associée par la liaison hydrogène intramoléculaire et γ (E) correspondrait aux bandes fortes à 735 cm^{-1} (II), 709 cm^{-1} (I), 550, 108 et 80 cm^{-1}.

Notons de plus que dans les hydroxyanthraquinones ces vibrations peuvent être aussi couplées avec les vibrations γ C = O surtout dans la mesure où elles concernent le noyau II, comme la 16b (II). Cependant, il se pourrait que seuls les modes 16b et γ C = O soient fortement couplés. Il resterait alors à situer la vibration γ (E) ; de plus, les bandes fortes des hydroxyanthraquinones à 550 et 580 cm^{-1} devraient être affectées différemment, peut être à une vibration correspondant à la vibration C (B_{2u}) de l'anthraquinone attribuée à des bandes faibles.

2 - Vibrations CH

- Vibrations ν CH

Les vibrations ν CH de l'anthraquinone et de ses dérivés hydroxylés ont des intensités infrarouges extrêmement faibles (figures I.3 et I.4).

Pour l'anthraquinone la bande de plus forte intensité relative et la raie Raman forte sont voisines de 3 080 cm^{-1} ; elles sont attribuées respectivement à la vibration 20a (B_{1u}) et 2 (Ag).

Pour les hydroxyanthraquinones il semble qu'il persiste une bande infrarouge très faible vers 3 075 cm^{-1} à côté d'une bande un peu plus intense vers 3 042 cm^{-1} de la 1-OH-AQ et vers 3 030 cm^{-1} dans la 1,4-$(OH)_2$-AQ. La première serait due au noyau I et la seconde au noyau II.

- Vibrations δ CH

Les quatre vibrations δ CH des hydroxyanthraquinones, très voisines de celles de l'anthraquinone, vers 1 300 , 1 150 , 1 100 et 1 030 cm^{-1} sont attribuées au noyau I.

Nous attribuons au noyau II comprenant trois vibrateurs CH dans la 1-OH-AQ les trois bandes infrarouges à 1 274 , 1 070 et 1 017 cm^{-1} et au même noyau comprenant deux vibrateurs CH dans la 1,4-$(OH)_2$-AQ deux bandes à 1 284 et 1 070 cm^{-1}.

La comparaison entre les hydroxy- et deutéroxyanthraquinones montre des variations de fréquences et surtout d'intensité de vibrations δ CH dues aux couplages avec des vibrations δ OH comme il sera développé dans le paragraphe C.1.

- Vibrations γ CH

Dans le cas de l'anthraquinone les deux vibrations γ CH actives en infrarouge sont attribuées à 810 cm^{-1} (11 - B_{3u}) et 970 cm^{-1} (17b - B_{3u}).

Dans la 1-OH-AQ les 7 vibrations γ CH sont théoriquement actives en infrarouge ; les vibrations 11 et 17b du noyau I sont aux mêmes fréquences que dans l'anthraquinone à 812 et 976 cm^{-1}. Les vibrations 10b sont proposées à 837 et 842 cm^{-1} La vibration 11 du noyau II caractéristique de 3 vibrateurs CH est à 883 cm^{-1}. Les deux vibrations du mode 5 peuvent correspondre à la bande faible à 992 cm^{-1}.

Pour la 1,4-$(OH)_2$-AQ les vibrations 11 et 17b du noyau I sont à 811 et 967 cm^{-1}. La vibration 11 du noyau II seule active est à 875 cm^{-1}. De plus, des bandes très faibles apparaissent à 982, 840 et 836 cm^{-1} ; elles peuvent correspondre à des vibrations 5 et 10b rendues actives en raison d'une symétrie C_{2v} non rigoureuse.

C - Attribution des vibrations des groupements COH (D) et C = O

Les attributions des bandes de vibrations des groupements OH, C = O et C - O sont très importantes, ces vibrations étant susceptibles de subir de fortes modifications lors de la formation des cycles chelatés dans les anthraquinone-olates de magnésium (Troisième Partie).

1 - Attribution des vibrations des groupements OH et OD

La substitution isotopique OH/OD permet le repérage des bandes de vibrations du groupement OH. Nous analyserons les déplacements isotopiques des bandes infrarouges du groupement OH successivement dans la région des vibrations de valence (ν OH), de déformation dans le plan (δ OH) et de déformation hors du plan (γ OH).

- Vibrations νOH et νOD

Dans le cas de la 1-OH-AQ (figure 1.3.a) et de la 1,4-$(OH)_2$-AQ (figure 1.4.a) on observe dans la région 3 100 - 2 800 cm^{-1}, d'une part, un certain nombre de bandes fines et bien séparées et, d'autre part, une absorption importante et large centrée vers 2 990 cm^{-1}.

Sur les spectres des composés deutérés (partie b de ces figures) il n'y a pratiquement pas de changement concernant les bandes fines, alors qu'on observe une disparition quasi-totale de l'absorption vers 2 990 cm^{-1}.

Par contre, une nouvelle bande intense apparaît à 2 190 cm^{-1} sur le spectre de la 1-OD-AQ et une bande apparue dédoublée vers 2 255 cm^{-1} sur le spectre de la 1,4-$(OD)_2$-AQ.

Le rapport isotopique des fréquences $\frac{\nu}{\nu'}$ de ces bandes est d'une valeur moyenne de 1,35 pour les deux composés étudiés.

Ces résultats nous amènent à attribuer la bande large des hydroxy-anthraquinones vers 2 990 cm^{-1} et celles à 2 190 et 2 255 cm^{-1} à des vibrations de valence ν OH et ν OD associés par la liaison hydrogène intermoléculaire.

Cette attribution est en bon accord avec celles de la littérature pour la 1-OH(D)-AQ / 37 , 44 /.

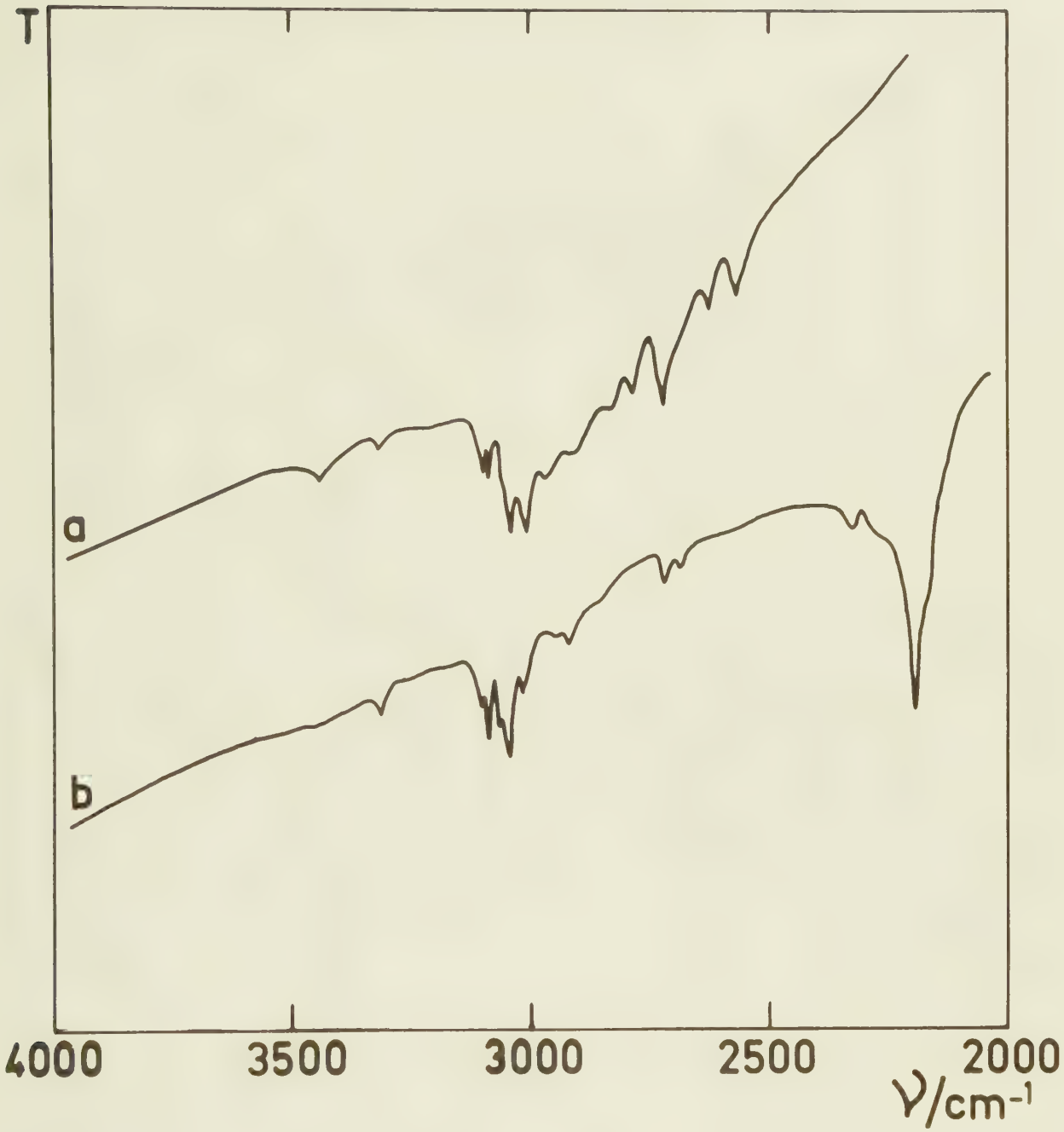


Fig. I-3 Spectres infrarouges de la
a) 1-OH-AQ et
b) 1-OD-AQ à l'état solide dans le voltalef à 77K

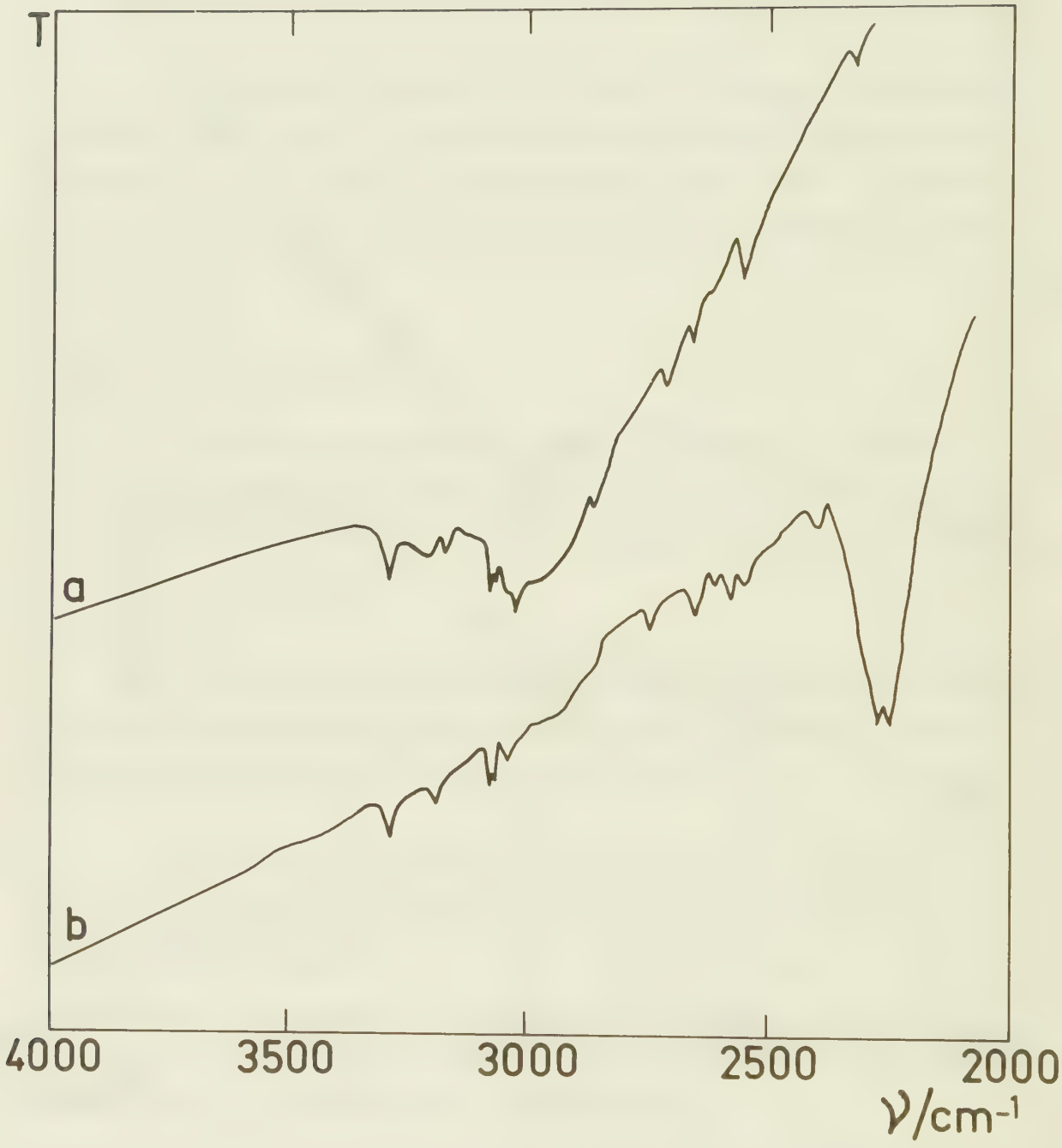


Fig. I-4 Spectres infrarouges de la
a) 1,4 -$(OH)_2$ - AQ et
b) 1,4 -$(OD)_2$-AQ à l'état solide dans le voltalef à 77K

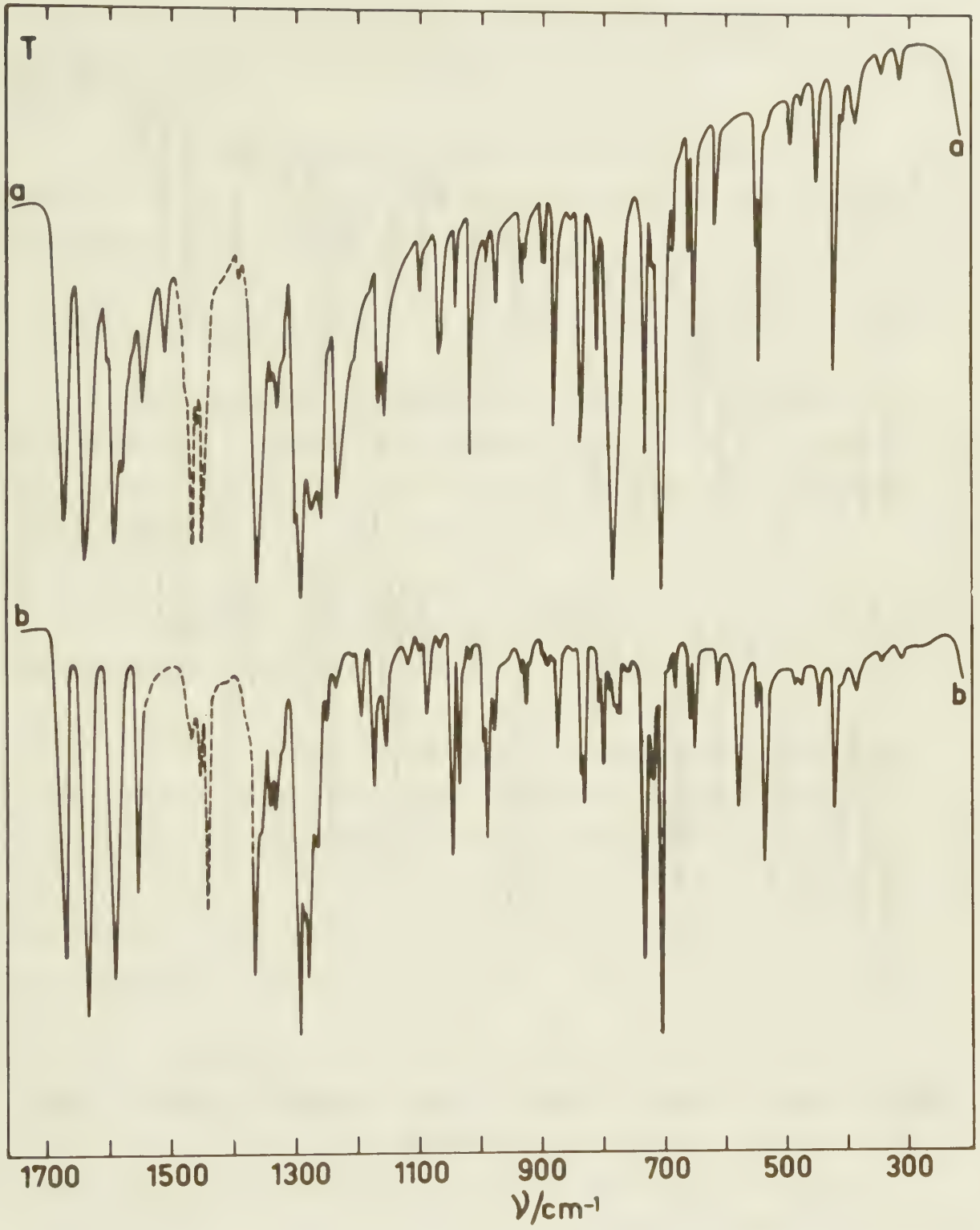


Fig. I-5 Spectres infrarouges de la

a) 1-OH-AQ et

b) 1-OD-AQ à l'état solide dans le nujol (trait plein) et le voltalef (trait pointillé) à 77 K

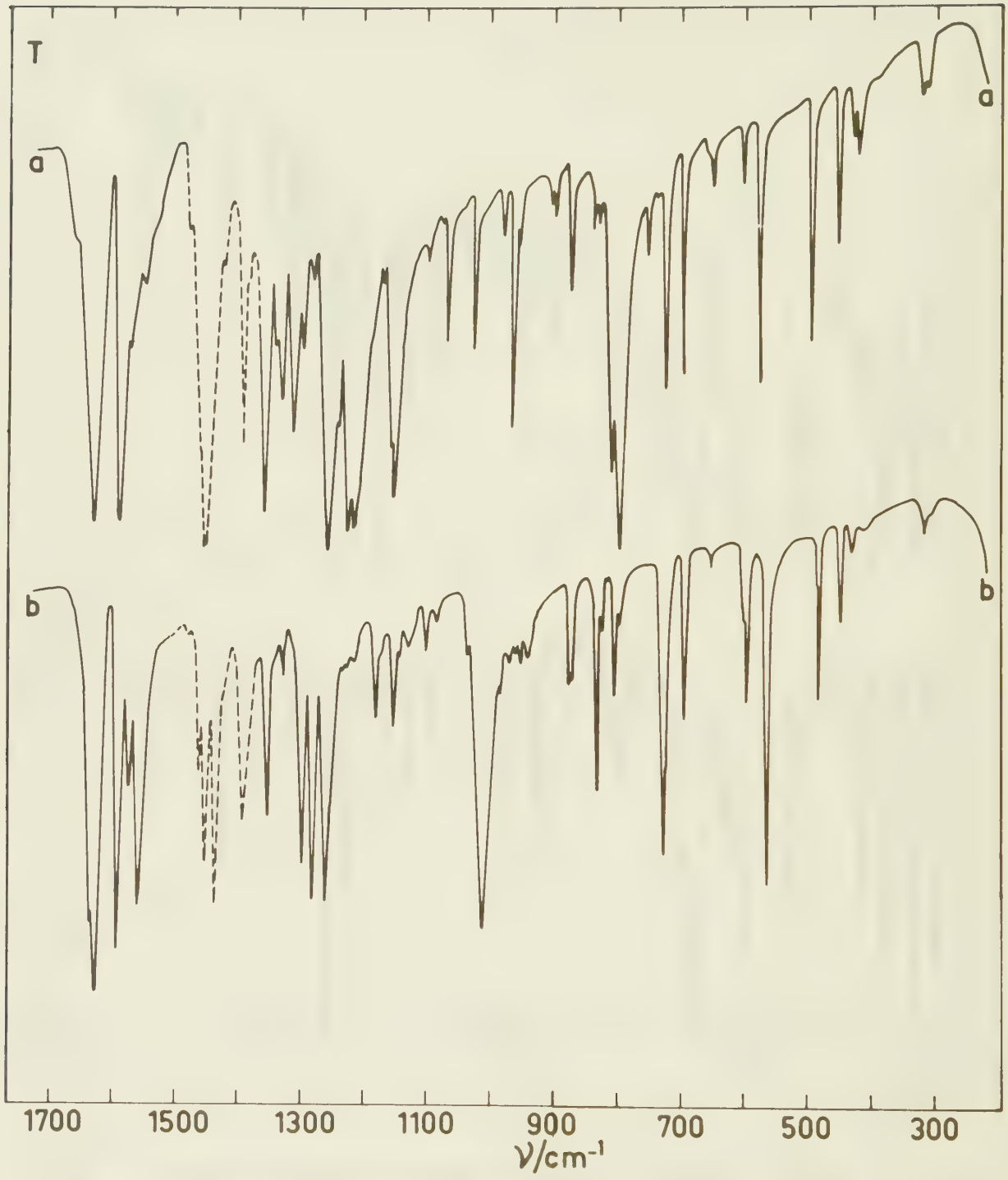


Fig. I-6 Spectres infrarouges de la
a) 1,4 - $(OH)_2$-AQ et
b) 1,4 -$(OD)_2$ - AQ à l'état solide dans le nujol (trait plein) et le voltalef (trait pointillé) à 77 K

La plupart des bandes fines dans la région 3 100 - 3 000 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations ν CH (Tableau I.3).

Les autres bandes situées dans les régions 3 300 - 3 100 et 3 000 - 2 000 cm^{-1} sont dues à des harmoniques ou des combinaisons des différentes vibrations fondamentales situées en dessous de 1 700 cm^{-1} / 12 /.

- Vibrations δ OH et δ OD

Nous attendons, dans la région 1 600 - 800 cm^{-1}, une bande de vibrations δ OH de la 1-OH-AQ et une bande de vibrations δ OD de la 1-OD-AQ ainsi que deux bandes de vibrations δ OH pour la 1,4-$(OH)_2$-AQ et deux bandes de vibrations δ OD pour la 1,4-$(OD)_2$-AQ.

La deutération du ou des groupements OH modifie fortement l'aspect des spectres dans la région inférieure à 1 600 cm^{-1} (figures I.5 et I.6).

On observe, dans la région 1 560 - 1 430 cm^{-1} des spectres des deutéroxyanthraquinones, l'apparition de deux bandes intenses à 1 554 et 1 443 cm^{-1} de la 1-OD-AQ et à 1 558 et 1 435 cm^{-1} de la 1,4-$(OD)_2$-AQ. On remarque, en outre, que l'apparition des nouvelles bandes dans la région 1 450 - 1 430 cm^{-1} est accompagnée d'un abaissement sensible des intensités relatives des bandes situées dans la région de plus hautes fréquences (1 470 - 1 450 cm^{-1}) des deux composés.

Ces bandes ne peuvent pas résulter d'un déplacement isotopique des bandes du groupement OH, car on n'observe pas de bandes intenses dans la région 2 200 - 1 700 cm^{-1}. L'apparition de ces bandes dans les spectres infrarouges de la 1,4-$(OD)_2$-AQ a été déjà remarquée mais aucune explication n'a été proposée / 37 /.

Ce phénomène a aussi été observé dans le cas de l'acétylacétone et ses dérivés deutérés dans lesquels on constate également l'apparition d'une nouvelle bande lors de la deutération. Ainsi MECKE et coll. /45/ et KOPTEVA et coll.

/ 46 / ont observé l'apparition d'une bande dans les spectres de l'acétylacétone-d_2 à 1 536 cm^{-1} qui n'existe pas dans ceux de l'acétylacétone-h_8 qu'ils avaient attribué à un découplage des vibrations ν C = C et δ OH. OGOSHI et coll. / 47 / avaient attribué par contre la nouvelle bande de l'acétylacétone - d_2 et - d_8 à un découplage des vibrations ν C = C et δ CH. Mais le même phénomène est également dans le cas de la cyanoacétylacétone-d_1 où il n'y a pas de groupement CH / 48 /, l'hypothèse de OGOSHI ne doit donc pas être retenue.

En comparaison avec les résultats concernant l'acétylacétone et ses dérivés deutérés, nous proposons d'attribuer les bandes à 1 554 et 1 443 cm^{-1} de la 1-OD-AQ et les bandes à 1 558 et 1 435 cm^{-1} de la 1,4-$(OD)_2$-AQ à des vibrations découplées ν CC du cycle quinonique, dont les couplages avec la vibration δ OH existant dans les composés ordinaires provoquent, pour les bandes à 1 554 et 1 558 cm^{-1} une diminution sensible d'intensité et pour les bandes à 1 443 et 1 435 cm^{-1} un déplacement et une exaltation de la bande de fréquence supérieure.

Dans la région en dessous de 1 400 cm^{-1} du spectre de la 1-OH-AQ on voit diminuer fortement (+), lors de la deutération, l'intensité des bandes à 1 233, 1 070 et 1 017 cm^{-1}. Dans le spectre de la 1-OD-AQ on remarque des bandes intenses à des fréquences différentes de celles du composé ordinaire à 1 045, 1 032 et 987 cm^{-1} (figure I.5).

De même on observe dans le spectre de la 1,4-$(OD)_2$-AQ une forte diminution d'intensité des bandes de la 1,4-$(OH)_2$-AQ à 1 228 , 1 216 , 1 154 et 1 070 cm^{-1} et l'apparition des bandes intenses à 1 012 et 835 cm^{-1} (figure I.6).

(+) La diminution des bandes est quasi-totale, le restant correspond à environ 10 % du produit non deutéré (voir "Conditions Expérimentales").

Compte tenu de notre attribution des vibrations du squelette quinonique nous attribuons les bandes de la 1-(OH)(D)-AQ à 1 223 et 987 cm^{-1} ainsi que les bandes de la 1,4- (OH)(D) $_2$-AQ à 1 228 , 1 216 et 1 012 cm^{-1} aux vibrations δOH et δ OD. Nous attribuons la bande à 1 012 cm^{-1} de la 1,4-$(OD)_2$-AQ à deux vibrations δ OD car il n'apparaît pas de couplage très fort qui pourrait situer l'une d'elles à 835 cm^{-1} / 8 /. Les rapports isotopiques de fréquences sont respectivement de 1,25 pour le premier composé et de 1,21 pour le second. Les autres bandes des composés hydrogénés de cette région qui ont subi une variation d'intensité, de fréquence ou à la fois d'intensité et de fréquence sont attribuées aux vibrations δ CH couplées avec les vibrations δ OH (Tableau I.3).

- Vibrations γ OH et γ OD

On s'attend à observer dans le spectre infrarouge de la région 800-250 cm^{-1} une bande de vibrations γ OH et γ OD pour la 1-OH(D)-AQ ainsi qu'une seule bande de vibrations γ OH et γ OD pour la 1,4-$\left|OH(D)\right|_2$-AQ, la seconde étant du type A_2 (Tableau I.3) donc inactive en infrarouge.

Pour la 1-OH-AQ (figure I.5), lors de la deutération on observe la quasi-disparition de la bande à 782 cm^{-1} et l'apparition dans le spectre de la 1-OD-AQ d'une nouvelle bande à 584 cm^{-1} le rapport isotopique des fréquences étant de 1,35 et nous attribuons respectivement aux vibrations γ OH et γ OD. On observe de plus un couplage en intensité des vibrations γ OD avec les vibrations γ CH et en particulier avec γ CH - 11 du cycle II à 883 cm^{-1}.

Dans le cas de la 1,4-$(OH)_2$-AQ la bande diminuant fortement d'intensité, lors de la deutération, se trouve à 800 cm^{-1} alors que dans le spectre de la 1,4-$(OD)_2$-AQ une nouvelle bande apparaît à 600 cm^{-1} (figure I.6) avec un rapport isotopique des fréquences de 1,34. Nous attribuons ces bandes respectivement aux vibrations γ OH et γ OD.

En plus, on observe une exaltation en intensité des bandes à 835 et 729 cm^{-1} par suite des couplages avec la vibration γ OD.

2 - Attribution des vibrations des groupements C = O et C- O

Nous attribuons des bandes de vibrations du groupement C = O des hydroxyanthraquinones en comparaison avec les spectres de l'anthraquinone ; par contre, les vibrations C - O se présentent comme des bandes nouvelles par rapport au spectre de l'anthraquinone.

- Vibrations de valence ν C = O et ν C - O

Nous nous attendons à observer deux vibrations ν C = O à des fréquences différentes pour la 1-OH-AQ car l'une concerne la vibration du groupement C = O libre et l'autre la vibration du groupement C = O engagé dans la liaison hydrogène intramoléculaire. Par contre, dans la 1,4-$(OH)_2$-AQ on peut penser que deux vibrations ν C = O associées seront fortement couplées.

La position des bandes de vibrations ν C = O, dans la région 1 700 - 1 600 cm^{-1}, est bien connue dans la littérature / 12 , 17 , 18 / ; pour l'anthraquinone on observe une bande très intense active en infrarouge à 1 678 cm^{-1} (B_{1u}) et une bande également très intense en Raman à 1 670 cm^{-1} (Ag) (figure 1.2).

Dans le cas de la 1-OH-AQ (figure 1.5) on observe deux bandes d'une très forte intensité à 1 671 et 1 638 cm^{-1} attribuées aux vibrations ν C = O du type A' respectivement libre et associée.

Le spectre de la 1,4$(OH)_2$-AQ présente dans cette région (figure 1.6) une seule bande très intense à 1 631 cm^{-1} avec un épaulement vers 1 637 cm^{-1} qu'il faut attribuer à deux vibrations ν C = O associées du type A_1 et B_2.

L'attributions antérieure des vibrations ν C = O de la 1-OH-AQ à deux bandes dans la région 1 470 - 1 450 cm^{-1} en plus de deux bandes dans la région 1 700 - 1 600 cm^{-1} / 28 , 29 / est incompatible avec le dénombrement de vibrations des groupes.

En outre, dans les spectres infrarouges des hydroxyanthraquinones on observe, en effet, des bandes intenses nouvelles par rapport à celui de l'anthraquinone à 1 362 cm^{-1} pour la 1-OH-AQ et 1 360 et 1 394 cm^{-1} pour la 1,4-$(OH)_2$-AQ. Ces bandes sont peu sensibles à la deutération (figures I.5 et I.6) ; elles se trouvent respectivement à 1 360 cm^{-1} pour la 1-OD-AQ et à 1 353 et 1 391 cm^{-1} pour la 1,4-$(OD)_2$-AQ. Nous les attribuons aux vibrations de valence ν C - O.

Les données de la littérature concernant l'attribution des bandes de vibrations ν C - O des hydroxyanthraquinones sont erronées et il nous a semblé utile de présenter quelques commentaires.

Dans le cas de l'acétylacétone ou de ses dérivés, pris souvent comme référence, on remarque qu'on attribue des vibrations de valence ν C - O successivement à des bandes à 1 287 cm^{-1} / 49 /, 1 450 cm^{-1} / 45 /, 1 432 cm^{-1} / 47 /, 1 418 cm^{-1} / 48 / ou 1 397 cm^{-1} / 52 /.

Pour les hydroxyanthraquinones on relève les attributions des bandes à 1 290 cm^{-1} (1-OH-AQ), 1 315 cm^{-1} (1,4-$(OH)_2$-AQ) et 1 280 cm^{-1} (1,4-$(OD)_2$-AQ) aux vibrations ν C - O / 37 /. WALKER / 28 / remarque que la bande à 1 364 cm^{-1} de la 1-OH-AQ est sensible à l'influence du métal dans différents complexes avec des cations bivalents et l'attribue à une vibration de valence ν C = O ; JAWORSKA et coll. / 29 , 30 / observent également la variation des fréquences de cette bande dans des complexes de différents cations mais ne proposent aucune attribution de la bande à 1 360 cm^{-1}. Par contre, ces auteurs attribuent une fois les bandes à 1 465 et 1 450 cm^{-1} de la 1-OH-AQ aux bandes de vibrations ν C = O / 29 / et d'autres fois seulement la bande à 1 445 cm^{-1} aux vibrations ν C - O / 30 /.

- Vibrations de déformation dans le plan δ C = O et δ C - O

On dénombre, comme dans le cas de l'anthraquinone, deux vibrations δ C = O des hydroxyanthraquinones et, en plus, une vibration δ C - O de la 1-OH-AQ et deux vibrations δ C - O pour la 1,4-$(OH)_2$-AQ.

Dans l'anthraquinone, en accord avec les travaux antérieurs / 12 , 17 , 18 /, nous avons attribué les bandes à 388 (IR) et 438 (R) cm^{-1} aux vibrations δ C = O respectivement du type B_{2u} et B_{3g} (Tableau I.2).

Sur le spectre infrarouge de la 1-OH-AQ (figure 1.5) on observe une bande d'intensité moyenne à 393 cm^{-1} qui peut être attribuée sans doute aux vibrations δ C = O libre. On remarque également l'absence de cette bande dans le spectre de la 1,4-$(OH)_2$-AQ (figure 1.6).

De plus, nous observons dans la région 500 - 400 cm^{-1} des bandes d'intensité moyenne à 455 et 427 cm^{-1} pour la 1-OH-AQ et 500 , 458 , 435 et 425 cm^{-1} pour la 1,4-$(OH)_2$-AQ qui, à notre avis, sont attribuables aux vibrations δ C = O associées et δ C - O mais nous ne disposons pas de critère pour une attribution certaine. Cependant, la vibration δ C - O du phénol liquide a été attribuée à 455 cm^{-1} / 61 /. La bande à 455 cm^{-1} de la 1-OH-AQ abaissée à 450 cm^{-1} dans la 1-OD-AQ tandis que la bande à 427 cm^{-1} reste pratiquement inchangée lors de la deutération des hydroxyles, ces bandes sont alors posées respectivement pour δ C - O et δ C = O. Dans la 1,4-$(OH)_2$-AQ les bandes à 500 et 425 cm^{-1} s'abaissent davantage lors de la deutération, que celles à 458 et 435 cm^{-1} ; les premières sont attribuées aux vibrations δ C - O respectivement A_1 et B_2 , la situation A_1 étant attendue plus intense ; les secondes aux vibrations δ C = O respectivement A_1 et B_2 en raison de leur intensité.

- Vibrations de déformation hors du plan γ C = O

Les auteurs de travaux antérieurs proposent des attributions de deux vibrations de déformation hors du plan γ C = O à des bandes de la para-benzoquinone à 241 (B_{2g}) et 108 cm^{-1} (B_{3u}) / 6 , 7 , 10 /.

Comme le montre le calcul de distribution de l'énergie potentielle / 10 / dans le cas de la parabenzoquinone, cette vibration est composée de 46 % des vibrations γ C = O , 43 % des vibrations γ C - C et 10 % des vibrations γ CH. Les bandes vers 107 - 70 cm^{-1} ne peuvent donc pas être attribuées à un mouvement rigoureusement défini.

Dans la région voisinante de 100 cm^{-1} (figure I.7) où on s'attend à observer les bandes γ C = O (B_{3u}), il apparaît une bande intense de la AQ-9,10 à 70 cm^{-1}, deux bandes intenses de la 1-OH-AQ à 79 et 107 cm^{-1} et une bande de la 1,4-$(OH)_2$-AQ à 90 cm^{-1}. L'attribution de ces bandes aux vibrations de déformation hors du plan, des groupements carbonyles nous paraît justifiée en comparaison avec des données de la littérature.

La seconde vibration γ C = O de la 1,4-$(OH)_2$-AQ est de symétrie A_2 (Tableau I.3) et donc inactive en infrarouge.

La vibration γ C - O du phénol liquide est à 244 cm^{-1} / 61 /. Pour la 1-OH-AQ cette vibration se situe dans la bande large à 223 cm^{-1} et pour la 1,4-$(OH)_2$-AQ γ C - O B_1 se trouve dans la bande à 244 cm^{-1}.

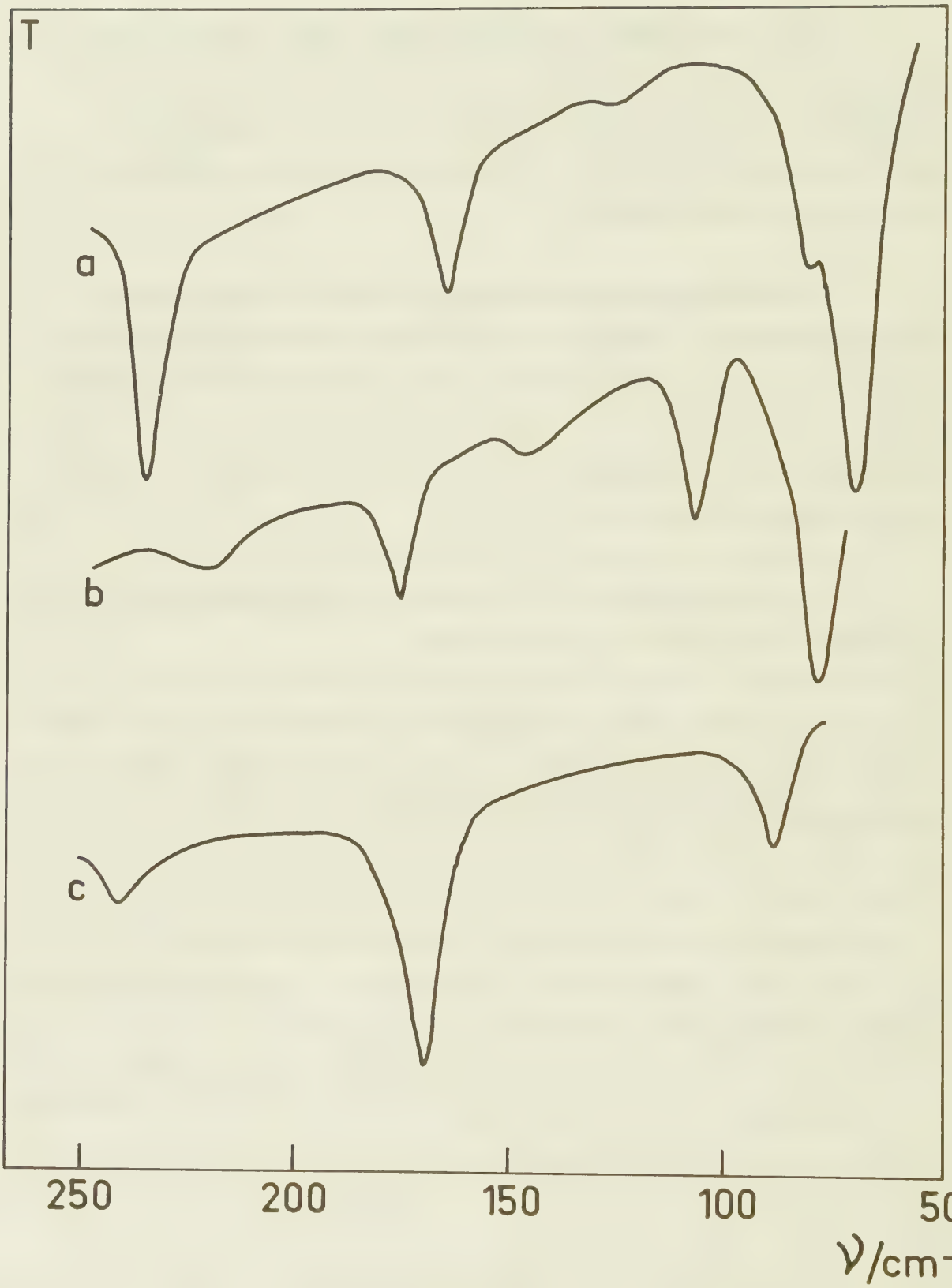


Fig. I-7 Spectres infrarouges lointains de la

a) AQ - 9,10

b) 1-OH-AQ

c) 1,4 -$(OH)_2$ -AQ à l'état solide dans le nujol à 300 K

Tableau I-3 Attribution des spectres infrarouges et Raman de l'anthraquinone -9,10 et des spectres infrarouges de la 1-hydroxy- et la 1,4-dihydroxyanthraquinone dans la région 4000-50cm^{-1}

Mode de vibrations(1)	Anthraquinone-9,10 (D_{2h})		1,4-$(OH)_2$-AQ (C_{2v})		1-OH-AQ (Cs)	
	Ag	B_{2u}	A_1		A'	
ν C = O	1670 (1) $^{++}$TF	-	1631 (a) TF		1671 (1) 1638 (a) TF	
δ C = O	-	388 (1) M	458 (a) M		393 (1) f 427 (a) M	
ν C - O	-	-	1360 F		1362 TF	
δ C - O	-	-	500 M		455 M	
ν OH	-	-	2990 large		2990 large	
δ OH	-	-		1233 F	1228 F	
2, 7a ν CH	3076 f	3074 tf	3070 tf	3030 (II) tf	3060 tf	3060 tf
	3082 tf	3084 tf	3070 tf	+++	3080 tf	+++
15, 18b δ CH	1146 F	1154 f	1154 (I) $^{+}$F	1070 (II) $^{+}$M	1158 (I) M	1070 (II) $^{+}$M
	1031 TF	1032 tf	1028 (I) M	+++	1040 (I) M	1017 (II) $^{+}$F
8a	1585 M	1580 F	1575 (I) M	1530 (II) $^{+}$f	1578 (I) M	1545 (II) $^{+}$f
19b	1480 f	1474 f	1480 (I) f	1466 (II) $^{+}$F	1480 (I) f	1466 (II) $^{+}$TF
14 ν CC	1317 M	1333 F	1315 (-) f	1334 (-) M	1330 (-) M	1300 (-) f
e δ CC	1178 TF	1288 TF	1172 M	1256 TF	1168 M	1293 TF
d	685 F	939 F	665 tf	905 f	665 f	930 f
c	477 TF	622 M	480 tf	606 f	480 tf	611 f
δ CC	365 M	-	326 f	-	350 f	-
	B_{3g}	B_{1u}	B_2			
ν C = O	-	1676 (1) TF		1631 (a) TF		
δ C = O	438 f	-	458 (a) M			
ν C - O	-	-	1394 F			
δ C - O	-	-	430 f			
ν OH	-	-	2990			
δ OH	-	-	1216 TF			

13	3093 tf	3084 tf	3070 (I) tf	3030 (II) tf	3104 (I) tf	3060 (II) tf
20a ν CH	3069 tf	3074 tf	3070 tf	+++	3080 (I) tf	3042 (II) tf
3	1304 ép	1304 f	1298 (I)$^{+}$f	1284 (II)$^{+}$F	1278 (I) M	1274 (II)$^{+}$F
9b δ CH	1154 f	1099 f	1100 (I) M	+++	1098 (I) M	+++
8b	1597 F	1593 F	1592 (I) TF	1554 (II) f	1591 (I) TF	1545 (II)$^{+}$f
19a	1453 f 1462 f	1454 tf	1454 (I) 1450 (I)+TF	1424 (II) F	1458 (I) M	1451 (II)$^{+}$ F
ν CC						
e' δ CC	1212 f	1171 F	1205 ép	1190 f	1205 ép	1185 ép
d'	789 f	894 f	(798) (2)	900 f	(785) (2)	898 f
c'	655 tf	535 tf	654 f	?	656 f	500 f
δ CC	370 tf	235 f	319 f	243 tf	319 f	?
	B_{1g}	B_{3u}	B_1		A"	
γ C=O	-	80 M(3)	90 (a) f (3)		108 80 (i-a) f (3)	
γ OH	-	-	800 TF		782 TF	
17b	924 f	970 f	967 (I)$^{+}$F		976 (I) M	
11 γ CH	759 f	810 M	811 (I) M	875 (II) M	812 (I) M	883 (II) F
16b	446 f	695 TF(3)	700 (I) M(3)	729 (II) M(3)	709 (I) F	735 (II) F(3)
γ CC	239 M	167 f	243 tf	171 f	225 tf	170 f
γ (E)	-	491 tf(3)	-	580 M (3)	-	550 M (3)
	B_{2g}	A_u	A_2			
γ C = O	240 M	-	i o			
γ OH	-	-	i o			
5	978 tf	i o	980 tf	+++	980 tf	
10b γ CH	?	i o	840 f	836 f ?	840 (I et II) F	
4	769 f	i o	556 f	i o	760 M	?
16a γ CC	?	i o	i o		690 f	?
γ CC	301 f	i o	i o		?	147 f

1 - Mode de vibrations CH et CC du benzène orthodisubstitué / 53 / et des liaisons CC centrales ; γ (E) vibrations γ CC de l'ensemble de la molécule.

2 - Bande couverte par l'absorption importante de vibrations γ OH ; fréquence observée dans les complexes magnésiés.

3 - Concerne les vibrations γ C = O , 16 b et γ (E) couplées entre elles.

\+ Vibrations couplées avec δ OH ou δ OD.

++ Vibrations C = O libre (1) et associée (a) dans la liaison hydrogène intramoléculaire.

+++ Vibration CH remplacée par une vibration C - O.

(I) Cycle benzénique non substitué.

(II) Cycle benzénique substitué par le ou les groupements OH.

io Vibration inobservée.

? Vibration non située

\- Pas de vibrations pour le composé dans le type de symétrie.

TF = très forte , F = forte , M = moyenne , f = faible ,

tf = très faible , ép = épaulement.

CONCLUSION

Dans cette partie nous avons présenté une attribution des spectres de vibrations de l'anthraquinone et de ses dérivés hydroxylés.

A partir de données cristallographiques de la littérature nous avons envisagé le squelette de l'anthraquinone comme constitué de deux cycles benzéniques ortodisubstitués réunis par deux ponts. Cette hypothèse nous a permis une attribution comparée de toutes les vibrations du squelette de l'anthraquinone. Nous avons étendu cette attribution sur les hydroxyanthraquinones et montré l'effet des substituants OH sur les vibrations du squelette.

La substitution isotopique OH/OD nous a permis une attribution des bandes de vibrations du groupement OH montrant également l'existence de nombreux couplages des vibrations δ OH avec celle du squelette (ν CC et δ CH).

Nous avons également effectué une attribution des bandes de vibrations des groupements carbonyles dans la région 1 700 - 50 cm^{-1} en accord avec des travaux antérieurs concernant l'examen de la para-benzoquinone.

De plus, nous avons proposé une attribution des bandes de vibrations ν C - O , δ C - O. et γ C - O.

L'attribution des bandes de vibrations des groupements COH et C = O nous apparaît de première importance dans l'étude des anthraquinone-olates de magnésium (Troisième Partie).

BIBLIOGRAPHIE I

1 - J. TROTTER
Acta Cryst., 1960, 13, 96.

2 - M. DAVIES, F.E. PRICHARD
Trans. Farad. Soc., 1963, 59, 1248.

3 - E. CHARNEY, E.D. BECKER
J. Chem. Phys., 1965, 42, 910.

4 - H. ZIFFER, E. CHARNEY, E.D. BECKER
J. Chem. Phys., 1965, 42, 914.

5 - E.D. BECKER, E. CHARNEY, T. ANNO
J. Chem. Phys., 1965, 42, 942.

6 - T. ANNO
J. Chem. Phys., 1965, 42, 932.

7 - T. ANNO, A. SADO
Chem. Soc. Japan, 1958, 31, 734.

8 - M. STAMMREICH, T.T. SANS
J. Chem. Phys., 1965, 42, 920.

9 - B. LUNELLI, C. PECILE
Sp. Acta, 1973, 29 A, 1989.

10 - J. DECHAMPS, M.F. LAFORE, J. ETCHEPARE, M. CHAILLET
J. Chim. Phys., 1970, 67, 722.

11 - J. GAULTIER, C. HAUW
Acta Cryst., 1965, 18, 179.

12 - S.N. SINGH, R.S. SINGH
Spectrochim. Acta, 1968, 84 A, 1591.

13 - C. PECILE, L. LUNELLI, V. BUSETTI
J. Chem. Soc., A 1970, 690.

14 - F. STENMAN, J. RASANEN
Spectrochim. Acta, 1973, 29 A, 405.

15 - M. CHAILLET, J. RAYMOND, J. DESCHAMPS
J. Chim. Phys., 1971, 68, 225.

16 - K. LONSDALE, M.J. MILLEDGE, K.E. SAYED
Acta Cryst., 1966, 20, 1.

17 - C. PECILE, L. LUNELLI
J. Chem. Phys., 1967, 46, 2109.

18 - F. STENMAN, J. RASANEN
Univ. Helsinki, Rep. Ser. in Phys. Nr. 32, 1971.

19 - N.S. STROKACH, E.A. GASTILOVICH, D.N. SHIGORIN
Opt. and Spectrosc., 1971, 30, 22 et 238.

20 - P.D. CRADWICK, D. HALL
Acta Cryst., 1971, B 27, 1468.

21 - P.D. CRADWICK, D. HALL
Acta Cryst., 1971, B 27, 1990.

22 - B.V.R. MURTY
Z. für Krist., 1959, 111, 238.

23 - S. SWAMINATHAN, G.D. NIGAM
Curr. Sci., 1967, 36, 541.

24 - J. GUILHEM
Bull. Soc. Chim., 1967, 1656.

25 - D. HALL, C.L. NOBSS
Acta Cryst., 1966, 21, 927.

26 - A. COHEN
Thèse, Bordeaux, 1968.

27 - J.M. DUMAS, A. COHEN, M. GOMEL
Bull. Soc. Chim. France, 1972, 1340.

28 - R. WALKER
Spectrochim. Acta, 1971, 27 A, 1785.

29 - Z. JAWORSKA, T. URBANSKI
Bull. Acad. Sol. Sci. Ser. Chim., 1969, 27, 579.

30 - Z. JAWORSKA, C.I. JOSE, T. URBANSKI
Spectrochim. Acta, 1974, 30 A, 1161.

31 - G.D. BARUAH, R.S. SINGH
Curr. Sci., 1967, 36, 503.

32 - M. St. C. FLETT
J. Chem. Soc., 1948, 1441.

33 - M.L. JOSIEN, N. FUSON
Bull. Soc. Chim. France, 1952, 389.

34 - M.L. JOSIEN, N. FUSON, J.M. LEBAS, T.M. GREGORY
J. Chem. Phys., 1953, 21, 331.

35 - M.L. JOSIEN, J. DESCHAMPS
J. Chim. Phys., 1955, 52, 213.

36 - M.L. JOSIEN, J. DESCHAMPS
J. Chim. Phys., 1956, 53, 885.

37 - D. HADZI, N. SHEPPARD
Trans. Farad. Soc., 1954, 50, 911.

38 - R. BLINC, D. HAZDI, E. PIRKMAYER
dans "Hydrogen Bonding", Pergamon Press, 1959, p. 333.

39 - D.N. SHIGORIN, N.S. DOKHUNIN
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1955, 100, 745.

40 - D.N. SHIGORIN, N.S. DOKHUNIN
Zh. Fiz. Khim., 1955, 29, 1958.

41 - T.K. CHUMBALOV, I.S. CHANYSHEVA, R.A. MUZYCHKINA
Zh. Prikl. Spektrosk., 1967, 9, 819.

42 - M. BLOOM, L.H. BRIGGS, B. CLEVERLEY
J. Chem. Soc., 1959, 178.

43 - H. KIDD, W.C. FERNELIUS, C.G. HAAS jr.
Anal. Chim. Acta, 1960, 23, 116.

44 - A. FOLDES, C. SANDORFY
J. Mol. Spectry, 1966, 20, 262.

45 - R. MECKE, E. FUNK
Z. Elektrochem., 1956, 60, 1124.

46 - T.S. KOPTEVA, E.A. GASTILEVICH, D.N. SHIGORIN
Zh. Fiz. Khim., 1973, 47, 2411.

47 - M. OGOSHI, K. NAKAMOTO
J. Chem. Phys., 1966, 45, 3113.

48 - K.L. WIERZCHOWSKI, D. SHUGAR
Spectrochim. Acta, 1965, 21, 943.

49 - S. BRATOZ, D. HADZI, G. ROSSMY
Trans. Farad. Soc., 1956, 52, 464.

50 - R.S. MULLIKEN
J. chem. Phys., 1955, 23, 1997.

51 - W.O. GEORGE, M.J. LEIGH, J.A. STRICKSON
Spectrochim. Acta, 1971, 27 A, 1235.

52 - L.J. BELLAMY, R.F. BRANCH
J. Chem. Soc., 1954, 4491.

53 - M. BRIGODIOT, J.M. LEBAS
J. Chim. Phys., 1965, 347.

54 - M. BRIGODIOT, J.M. LEBAS
C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 268, 51.

55 - M. BRIGODIOT, J.M. LEBAS
Spectrochim. Acta, 1971, 27 A, 1315 et 1325.

56 - H.G. NORMENT, I.L. CARLE
Acta Cryst., 1962, 15, 873.

57 - D.W.J. CRUICKSHANK
Acta Cryst., 1956, 9, 915.

58 - G.E. BACON, N.A. CURRY, S.A. WILSON
Proc. Roy. Soc., 1964, A 279, 98.

59 - L.O. BROCKWAY, J.M. ROBERTSON
J. Chem. Soc., 1939, 1324.

60 - E.B. WILSON
Phys. Rev., 1934, 45, 706.

61 - J.M. LEBAS
J. Chim. Phys., 1962, 1072.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES ET RAMAN D'ACETYLACETONATES DE METAUX DIVALENTS ;

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE L'ACETYLACETONATE DE MAGNESIUM

INTRODUCTION

Dans cette partie, après un rappel bibliographique des travaux spectroscopiques sur l'acétylacétone et ses complexes avec les cations divalents, nous examinerons les spectres infrarouges et Raman des acétylacétonates de magnésium, de nickel, de béryllium, de cuivre ainsi que de l'acétylacétonate de magnésium-26.

Après l'obtention des masses moléculaires de ces complexes par osmométrie en phase vapeur, nous discuterons la structure de l'acétylacétonate de magnésium par comparaison de ses spectres de vibrations avec ceux des acétylacétonates des trois autres cations divalents (Ni , Be , Cu).

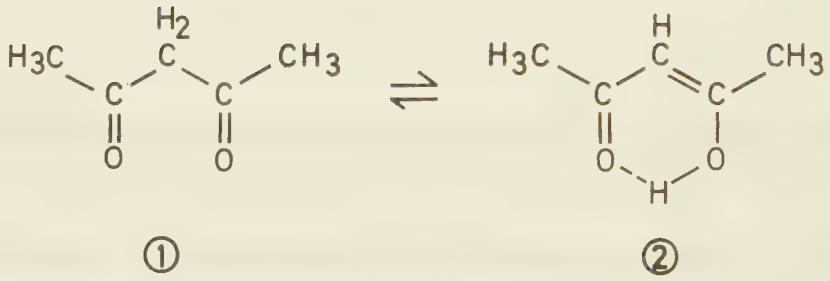
CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A - Structure et attribution des spectres infrarouges et Raman de l'acétylacétone

Les β -dicétones en général et le pentanedione-2,4 (acétylacétone) en particulier, existent sous deux formes tautomères : cétonique et énolique (figure II.1).

Parmi les nombreuses méthodes conduisant à identifier les deux espèces tautomères de l'acétylacétone, une importante contribution a été apportée par les spectroscopies Raman et infrarouge et surtout par cette dernière. Deux bandes intenses, dans la région de vibrations ν C = O, vers 1 720 et 1 610 cm^{-1} ont été attribuées respectivement aux vibrations ν C = O libre de la forme cétonique et ν C = O associée par la liaison hydrogène intramoléculaire de la forme énolique / 1 , 2 , 3 /. De plus, l'étude par spectroscopie infrarouge a permis de déterminer les proportions à l'équilibre des deux formes tautomères, en fonction de la température à l'état vapeur, en fonction du solvant à l'état dissous / 4 /. Ainsi à l'état vapeur l'équilibre entre les deux formes est déplacé en faveur de la forme cétonique par élévation de la température. A l'état liquide pur à la température ordinaire 60 % de l'acétylacétone est sous forme énolique alors qu'en solution dans le n-hexane la teneur en énol est de 90 %.



① ②

Acac

Fig. II-1 Equilibre tautomère de l'acétylacétone
1 - forme cétonique 2 - forme énolique

Dans notre travail nous nous intéressons uniquement à la forme énolique de l'acétylacétone, qui seule, peut donner lieu à des réactions avec des cations et former des acétylacétonates / 5 /.

L'utilisation d'acétylacétones diversement deutérés a facilité les premières attributions des bandes infrarouges et a mis en évidence l'existence des couplages entre les vibrations ν CC et δ OH / 4 , 6 , 7 , 8 /. En attribuant une symétrie ponctuelle Cs à l'acétylacétone énolique, OGOSHI et coll. / 9 / ont attribué et calculé les fréquences des 15 vibrations dans le plan (A') et situé 6 vibrations hors du plan (A").

Peu de travaux portent sur l'attribution des spectres Raman de l'acétylacétone. Outre l'attribution des bandes de vibrations ν C = O / 3 /, le travail d'ERNSTBRUNNER / 11 / donne les spectres Raman des deux formes tautomères de l'acétylacétone et propose des attributions pour la forme cétonique.

En résumé, il n'existe pas, à notre connaissance, une attribution complète et certaine des vibrations de l'acétylacétone de forme énolique.

Une des questions essentielles posées par de nombreux travaux a été de savoir si la liaison hydrogène intramoléculaire O ... H-O de l'acétylacétone est symétrique ou dissymétrique. MECKE et coll. / 4 / envisagent une structure non symétrique de la liaison hydrogène avec toutefois une possibilité de transfert de charge à l'intérieur de cette liaison, ceci afin d'expliquer le très fort déplacement de la bande ν C = O de 1 727 cm^{-1} dans l'acétylacétone cétonique à 1 616 cm^{-1} dans l'acétylacétone énolique. BOCK et coll. / 12 /, d'après leurs spectres

infrarouges de l'acétylacétone marquée au ^{13}C, proposent également une structure non symétrique de la liaison hydrogène. En outre, GRENS et coll. / 13 / estiment que cette liaison hydrogène est forte car la bande de vibration ν OH associée reste inchangée quel que soit le solvant.

L'énergie de formation de la liaison hydrogène calculée d'après le déplacement de la bande de vibrations de valence ν OH a été trouvée importante (15 Kcal.mole^{-1}) / 14 /.

Enfin, une étude par spectroscopie de résonance magnétique du proton montre qu'un équilibre rapide entre les structures de la liaison hydrogène symétrique et non symétrique peut être envisagé / 15 /.

B - Structures des acétylacétonates de métaux divalents à l'état solide

De nombreux travaux ont porté sur la détermination de la structure moléculaire des acétylacétonates de divers cations métalliques ; dans la plupart de cas ces examens ont été effectués par diffraction des rayons X, des neutrons ou des électrons. Pour la clarté de l'exposé, nous présentons les études des structures des acétylacétonates en fonction du cation ; de plus, nous nous limiterons aux seuls cations divalents.

Acétylacétone de nickel

Les premières déterminations de la structure moléculaire de l'acétylacétonate de nickel ont été effectuées par SHIBATA au moyen de la diffraction des rayons X / 19 / et de la diffraction des électrons / 20 / ; elles ont montré que la structure la plus probable autour du nickel est celle d'un tétraèdre.

Par la suite BULLEN et coll. / 21 , 22 / ont démontré, à l'aide de la diffraction des rayons X, que la structure moléculaire de l'acétylacétonate de nickel

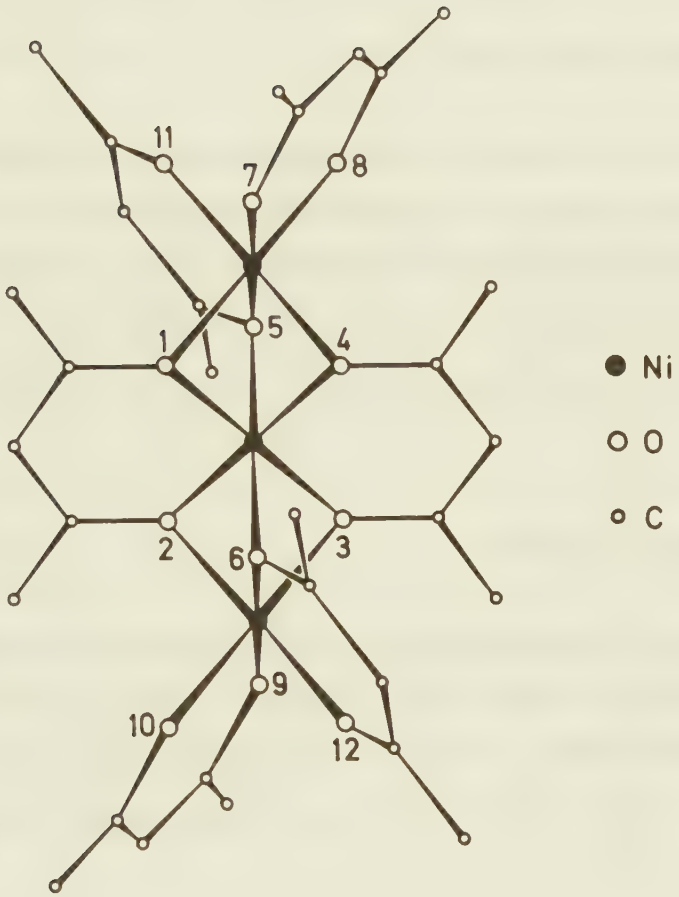


Fig. II-2 Structure cristalline du $|Ni(acac)_2|_3$ (réf. 22)

est celle d'un trimère $\left|Ni\,(acac)_2\right|_3$ et l'arrangement de six oxygènes autour de chaque atome de nickel est octaédrique (figure II.2). L'existence de cette structure a été, de plus, confirmée par les mesures cryométriques de masse moléculaire du complexe en solution dans le benzène / 23 /.

Acétylacétonate de béryllium

La structure moléculaire de l'acétylacétonate de béryllium a été déterminée par diffraction des rayons X par AMIRTHALINGAM et coll. / 24 /. Les deux plans de l'acétylacétone sont alors perpendiculaires et les quatre oxygènes forment un tétraèdre autour de l'atome de béryllium . Cette structure a été confirmée par un calcul d'orbitale moléculaire (CNDO/2) / 25 /.

Acétylacétonate de cuivre

La structure moléculaire "plane-carrée" légèrement déformée de l'acétylacétonate de cuivre a été déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X / 26 /, de la diffraction des électrons / 27 / et par la spectroscopie de la résonance de spin d'électrons / 28 /. L'atome de cuivre est alors hors du plan du coordinat, l'écart étant d'environ 0,2 Å / 26 /.

Acétylacétonate de magnésium

On relève un seul travail concernant la structure moléculaire du composé dihydraté $Mg\,(acac)_2 \cdot 2\,H_2O$ (MOROSIN / 18 /). La structure autour du magnésium est alors celle d'un octaèdre déformé tétragonalement et l'atome de magnésium est déplacé de 0,48 Å hors du plan formé par les cinq atomes du cycle de l'acétylacétone.

De plus, MOROSIN remarque que le diagramme de poudre de diffraction des rayons X de l'acétylacétone de magnésium non hydraté est très semblable à celui

Tableau II-1 Paramètres cristallographiques des acétylacétonates de métaux divalents

Me	C_2-O_1	C_4-O_2	C_2-C_3	C_3-C_4	Me-O_1	Me-O_2	C_1-C_2	C_4-C_5	δ Me	Réf.
Mg. $2H_2O$	1,268	1,269	1,403	1,390	2,040	2,027	1,502	1,516	0,48	18
Be	1,20	1,20	1,30	1,33	1,68	1,68	1,55	1,55	0	24
Ni	1,33	1,33	1,55+	1,55+	2,08	2,18	1,53	1,53		22
$2H_2O$	1,27	1,27	1,41	1,41	2,04	2,05	1,51	1,51	0,32	51
Cu	1,30	1,29	1,40	1,40	1,90	1,93	1,55	1,53	0,2	26
	1,29	1,29	1,45	1,45	1,95	1,95	1,50	1,50		40
++	1,33 C-O	1,26 C=O	1,38 C=C	1,46 C-C	1,18 O-H	1,34 H..O	1,51	1,51		9

+ $\pm$ 0,1 Å

++ Dibenzoylméthane forme énolique

de l'acétylacétonate de nickel ; il envisage, par analogie, la possibilité d'une structure de trimère $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$, ce que nous nous proposons de vérifier.

Le Tableau II.1 rassemble les données cristallographiques concernant les longueurs des liaisons dans ces quatre acétylcétonates métalliques.

Acétylacétonate de zinc et de cobalt

Nous pouvons indiquer de plus que la structure moléculaire de l'acétylacétonate de zinc est celle d'un trimère ; cinq atomes d'oxygènes forment une bipyramide trigonale autour de chaque atome de zinc / 29 /.

L'acétylacétone de cobalt à l'état solide existe sous forme d'un tétramère / 30 / et en solution dans le benzène sous forme de trimère / 31 /. La configuration de six oxygènes autour de chaque atome de cobalt est octaédrique / 30 /.

C - Spectres infrarouges et Raman des acétylacétonates métalliques

Les études, notamment par spectroscopie infrarouge, des divers acétylacétonates sont assez nombreuses / 32 , 33 / : comme précédemment, nous nous limiterons à présenter les travaux concernant les acétylacétonates de cations divalents.

Entre 1950 et 1961 on relève quelques travaux. Un nombre important d'acétylacétonates de différents cations divalents a déjà été étudié, en spectroscopie infrarouge, par DUVAL et coll. / 34 , 35 / ; parmi ces composés se trouve l'acétylacétonate de magnésium sans pour autant qu'une attention particulière lui ait été portée. Ces auteurs arrivent à une conclusion importante : d'après l'examen des spectres, les acétylacétonates métalliques ne se comportent pas comme des sels mais comme des complexes. Ils posent donc le problème de la nature des liaisons métal-oxygène / 35 /. Les premières attributions des spectres infrarouges ont porté sur les bandes de vibrations ν C = O , ν C = C et ν C - O présentes dans la région 1 700 - 1 300 cm^{-1} / 36 , 37 /.

L'examen des spectres dans la région 4 000 - 600 cm^{-1} a conduit WEST et coll. / 38 / à conclure que la structure du cycle chelaté des acétylacétonates n'est pas symétrique. Cette conclusion, comme nous le verrons par la suite, a été modifiée. LAWSON / 39 / a étudié les spectres infrarouges de 24 acétylacétonates dans la région 5 000 - 290 cm^{-1} ; il a repéré les bandes sensibles à la nature du cations, dans la region en-dessous de 600 cm^{-1}, et a supposé qu'il s'agissait des vibrations métal-oxygène. A partir de 1960 d'importants travaux, par spectroscopie infrarouge, ont été effectués essentiellement par deux équipes : NAKAMOTO et coll., et MUSSO et coll. dont les principaux résultats sont les suivants.

En admettant une structure symétrique du cycle chelaté et la symétrie ponctuelle C_{2v} du demi-complexe, le calcul des fréquences de vibrations de la moitié de la molécule de Cu (acac)$_2$ a permis à NAKAMOTO et coll. / 40 / une attribution de 15 vibrations planes. Certains de ces résultats et en particulier les attributions des vibrations ν C = O , ν C = C et ν Cu - O ont été néanmoins modifiées par PINCHAS et coll. / 10 / qui ont étudié les spectres des acétyl-acétonates marqués à l'oxygène-18. D'autre part, un calcul des constantes de force métal-oxygène de l'acétylacétonate de cuivre effectué par SHIMANOUCHI et coll. / 47 / sur l'ensemble du complexe 1 : 2 montre que le calcul fait sur la moitié du composé conduit à des résultats inexacts.

L'étude des spectres d'une série d'acétylacétonates de métaux divalents a conduit NAKAMOTO et coll. / 41 / à proposer des bandes infrarouges de la région 1 600 - 600 cm^{-1} pour des vibrations du coordinat et des bandes de la région 600 - 180 cm^{-1} pour des vibrations métal-oxygène ; les auteurs indiquent de plus que ces liaisons possèdent un certain caractère covalent.

La substitution isotopique ^{63}Cu / ^{65}Cu et ^{58}Ni / ^{62}Ni a confirmé les attributions concernant les bandes de vibrations métal-oxygène / 42 /. L'influence des substituants du coordinat en position 1,3 de l'acétylacétonate de cuivre se traduit par une élévation des fréquences des bandes ν C = O et ν C = C

du cycle chelaté dans l'ordre $CF_3 > C_6H_5 > CH_3$; le calcul des constantes de forces a montré l'effet électronique des substituants sur ce cycle chelaté / 43 /.

L'attribution approfondie des spectres infrarouges entre 1 700 et 400 cm^{-1} du complexe $Cu(acac)_2$ a été proposée par MUSSO et coll. / 12 , 44 , 45 , 46 / en utilisant le coordinat substitué à l'oxygène-18, au carbone-13 et au deutérium. Ils remarquent que les bandes situées à 1 578 et 1 397 cm^{-1} sont sensibles à la substitution isotopique de ^{18}O et les bandes à 1 527 et 1 281 cm^{-1} à celle de ^{13}C. L'étude du comportement spectroscopique de cette dernière bande sous l'effet de la substitution isotopique conduit ces auteurs à affirmer que la structure du cycle chelaté est symétrique.

Si le nombre de travaux portant sur l'examen des acétylacétonates de métaux, par spectroscopie infrarouge, est important, il n'en est pas de même en ce qui concerne les études par spectroscopie Raman. On ne connaît que les études récentes effectuées par PINCHAS et coll. / 48 / concernant principalement le complexe $Cr(acac)_3$, celles d'ERNSTBRUNNER / 11 / et GEORGE et coll. / 49 / effectuées sur les acétylacétonates de sodium et de potassium en solution dans l'eau.

CHAPITRE III

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE L'ACETYLACETONATE DE MAGNESIUM

Nous nous sommes proposé de déterminer la structure moléculaire de l'acétylacétonate de magnésium par la spectroscopie infrarouge et Raman ainsi qu'à l'aide des mesures des masses moléculaires par osmométrie en phase vapeur.

A - Choix des acétylacétonates étudiés

Avec l'acétylacétonate de magnésium nous avons étudié les acétylacétonates de nickel, de béryllium et de cuivre qui présentent, d'une part, les coordinances 6 (Ni) et 4 (Be, Cu), les plus probables pour le magnésium et, d'autre part, leurs structures cristallographiques sont connues : structure octaédrique du trimère $\left| Ni\,(acac)_2 \right|_3$ / 21 , 22 /, structure tétraédrique du $Be\,(acac)_2$ / 24 / et structure plan-carrée du $Cu\,(acac)_2$ / 26 , 27, 28 /.

B - Détermination des masses moléculaires par osmométrie en phase vapeur

Les mesures des masses moléculaires ont été effectuées en solution dans le benzène (+).

(+) Voir "Conditions Expérimentales".

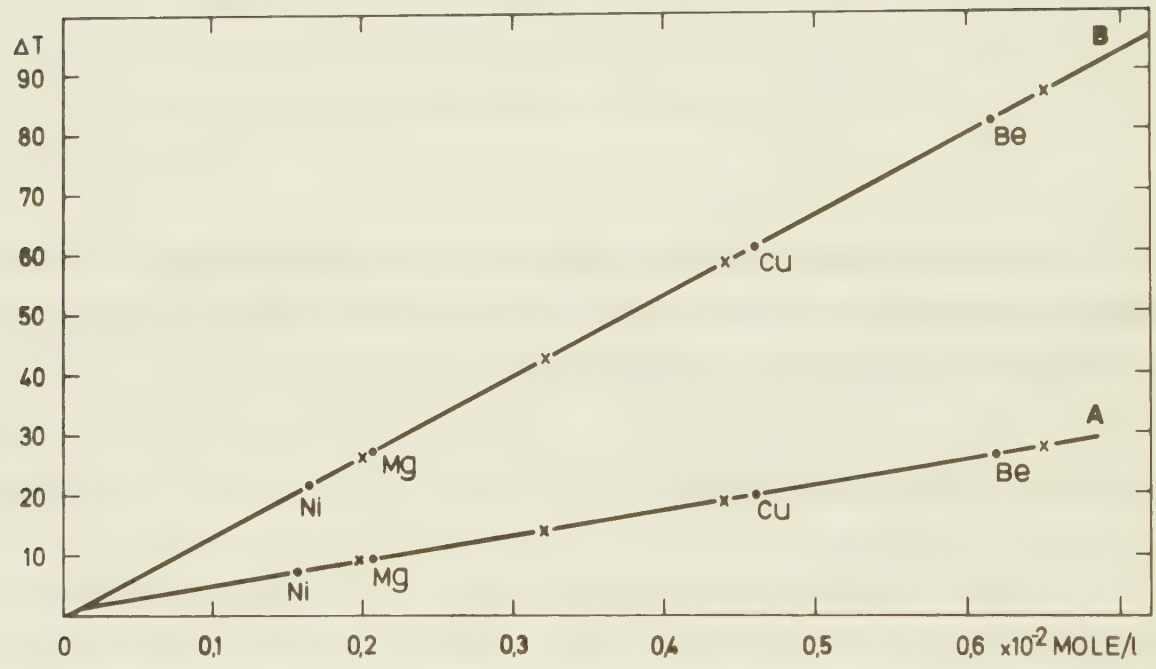


Fig. II-3 Courbe d'étalonnage du benzyle dans le benzène (x) pour l'osmomètrie en phase vapeur et points des mesures pour les acétylacétonates de magnésium (Mg), nickel (Ni), berylium (Be) et Cuivre (Cu) dans le benzène (•).

Composé	P mg	V cm^3	$\Delta \overline{T}$ (+)	m	$\overline{M}_{det.}$	$M_{calculée}$
$\|Mg(acac)_2\|_3$	7,9	5,48	9,3 29,0	0,203 0,219	678 ± 48	666
$\|Ni(acac)_2\|_3$	8,3	5,07	16,5 51,0	0,156 0,164	1008 ± 94	771
$\|Ni(acac)_2\|_3$ ++					779	
$Be(acac)_2$	6,5	5,24	26,7 82,4	0,618 0,616	200 ± 2	207
$Cu(acac)_2$	6,5	5,83	20,0 61,8	0,460 0,465	245 ± 16	262

+ Unités arbitraires pour 2 échelles des sensibilités utilisées respectivement A et B.

++ Valeurs cryométriques (réf. 23).

Tableau II-2 Détermination des masses moléculaires des acéthylacétonates de métaux divalents en solutions dans le benzène par osmométrie en phase vapeur

Comme le montrent la figure II.3 et le Tableau II.2 dans le cas des acétylacétonates de béryllium et de cuivre, les masses moléculaires déterminées correspondent bien aux complexes du type 1 : 2 en accord avec les résultats cristallographiques / 24 , 25 , 26 , 27 /, le métal étant tétracoordonné.

Dans le cas d'acétylacétonate de nickel, nous observons que la masse moléculaire déterminée par osmométrie en phase vapeur est supérieure à celle déterminée par la cryométrie / 23 / ; cette dernière correspond à un complexe sous forme d'un trimère $\left| Na(acac)_2 \right|_3$. On pourrait envisager qu'à la température de nos mesures (37° C) (+) la chaîne du polymère est plus longue, la coordinance de 6 du nickel n'étant pas changée.

La masse moléculaire de l'acétylacétonate de magnésium que nous trouvons égale à 678 ± 48 est en accord avec l'existence du trimère $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$ et conduit à penser que le magnésium, comme le nickel, est hexacoordonné dans ce complexe.

C - Spectres infrarouges et Raman

Sur la figure II.4 sont représentés les spectres infrarouges de quatre acétylacétonates étudiés dans la région 4 000 - 200 cm^{-1} à l'état solide ; les spectres Raman des mêmes composés sont présentés sur la figure II.5. De plus, sur les figures II.6 et II.7 sont portés les spectres respectivement infrarouges et Raman de la $\left| {}^{24}Mg(acac)_2 \right|_3$ et $\left| {}^{26}Mg(acac)_2 \right|_3$ dans la région de vibrations magnésium-oxygène. Dans les Tableaux II.3 et II.4 sont rassemblées les fréquences des bandes observées sur les spectres infrarouges et sur les spectres Raman ainsi que nos attributions des vibrations du coordinat et des vibrations métal-oxygène.

(+) Voir "Conditions Expérimentales".

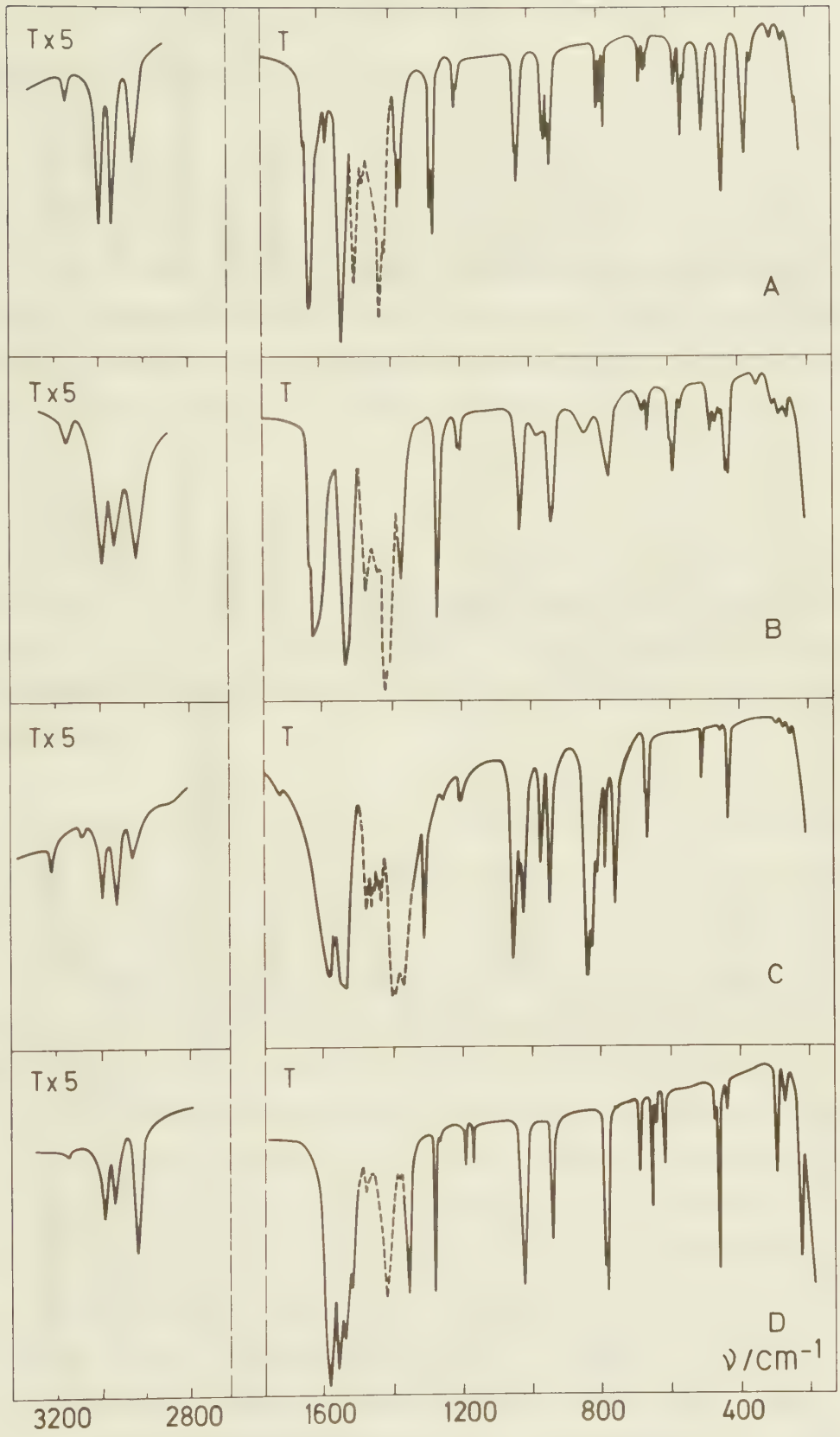


Fig. II-4 Spectres infrarouges du :

A) $|Mg(acac)_2|_3$

B) $|Ni(acac)_2|_3$

C) $Be(acac)_2$

D) $Cu(acac)_2$ à l'état solide dans le nujol et le voltalef à 77 K

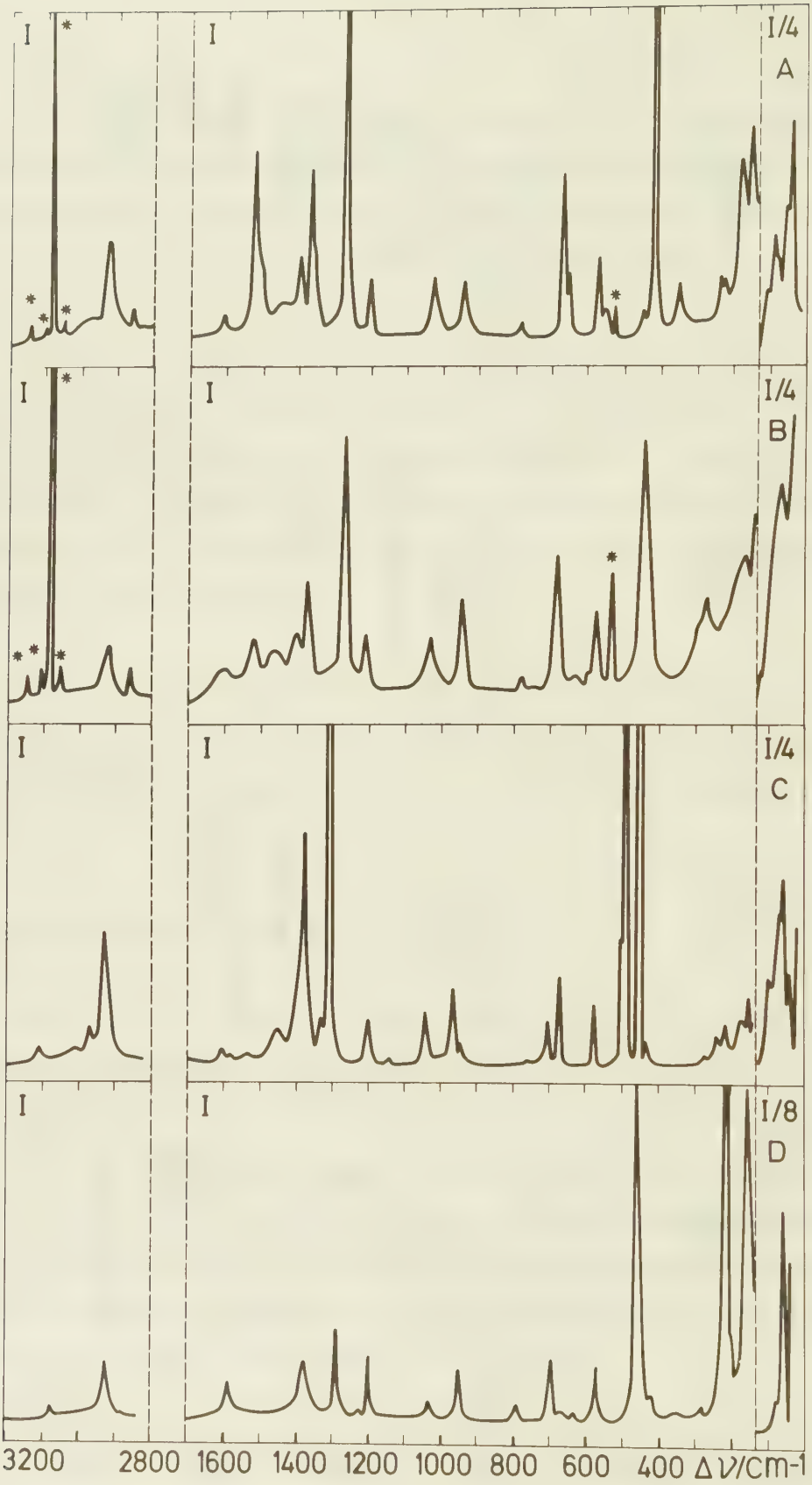


Fig. II-5 Spectres Raman du :

A) $[Mg(acac)_2]_3$

B) $[Ni(acac)_2]_3$

C) $Be(acac)_2$

D) $Cu(acac)_2$ à l'état solide à 300 K

Raies excitatrices a) et B) $\lambda = 5145$ Å

c) et d) $\lambda = 4579$ Å

les bandes marquées (*) sont celles du laser.

1 - Attribution des vibrations du coordinat

L'intérêt de la comparaison des spectres de vibrations des acétylacétonates métalliques avec ceux de l'acétylacétone énolique nous a amené à discuter les attributions antérieures de cette dernière. L'analyse des spectres Raman de l'acétylacétone, celle des spectres des complexes métalliques que nous avons obtenus et les données de la littérature, nous ont conduit à une attribution des vibrations de l'acétylacétone un peu plus complète et différant en quelques points des attributions publiées (Tableau II.3).

En outre, nous pensons que dans les acétylacétonates métalliques il est vraisemblable que peu de vibrations d'un coordinat se couplent sur les différents coordinats reliés au même métal ; nous ne considérons pas ce couplage. Cependant il peut expliquer quelques multiplicités des bandes et certaines différences entre les fréquences infrarouges et Raman.

On remarque que dans la région 4 000 - 500 cm^{-1}, le spectre infrarouge du $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$ présente des groupes de bandes intenses comme les autres acétylacétonates ; ces groupes étant à des fréquences voisines pour tous les complexes (figure II.4). Cela nous permet d'attribuer les bandes de vibrations du coordinat du $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$, en comparaison avec les attributions des vibrations de divers acétylacétonates métalliques et de l'acétylacétone elle-même. On observe néanmoins (Tableau II.3) des déplacements faibles de fréquences entre les différents complexes, notamment dans le cas de vibrations du cycle chelaté, telles que les vibrations ν CO et ν CC qui sont dus à l'influence propre de chaque métal sur le coordinat. De plus, dans le spectre infrarouge du $Be(acac)_2$ (figure III.3.c) deux bandes intenses qui n'existent pas dans les spectres des autres acétylacétonates apparaissent à 1 042 et 828 cm^{-1} ; elles sont attribuées aux vibrations béryllium-oxygène.

Tableau II-3 Attribution des spectres infrarouges et Raman du coordinat des acétylacétonates des métaux divalents

$\lvert Mg(acac)_2 \rvert_3$		$\lvert Ni(acac)_2 \rvert_3$		$Be(acac)_2$		$Cu(acac)_2$		Attributions	Acac	
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R		IR (+)	R
3070 tf	3075 tf	3070 tf	3070 tf	3070 tf	3106 tf	3076 tf	3079 tf			
2995 tf	3000 tf	2992 tf	3020 tf	2990 tf		2994 tf		ν CH		
2968 tf	2970 tf	2964 tf	2980 tf	2960 tf	2966 tf	2972 tf		νCH_3		
2918 tf	2925 M	2914 tf	2925 M	2924 tf	2926 M	2920 tf	2923 M			
1635 ép	1635 tf	1625 ép		1600 ép		1628 f				
1614 TF	1614 f 1602 tf	1612 TF 1595 ép	1602 f	1573 TF	1605 tf 1577 tf	1580 TF	1581 f	ν CO	1620 TF	1605^{++} TF
1571 m				1557 m		1556 TF				
1520 TF	1524 F	1520 TF	1518 f	1538 1529 TF 1525	1527 tf	1537 TF 1517 F		ν CC	1600 ép	1605^{++} TF
1483 F	1446 tf	1462 M	1450 f	1467 M 1450	1442 f	1476 f 1440 ép	1476 m	δCH_3	1460 ép	1433 f
1460 f				1432 1423 m						
1410 TF	1418 tf	1404 TF	1400 f	1391 TF		1417 F		ν CO	1420 F	
1399 M	1398 f	1393 M		1380 TF	1371 TF		1370 f			
1361 M 1352 M	1366 M 1359 ép	1360 M	1368 M 1306 tf	1357 TF	1326 f	1352 M		δCH_3	1362 F	1373 F

1270 F 1261	1272 TF 1262 ép	1257 F	1266 TF	1300 F	1302 TF	1277 F	1280 M	ↄ CCCs	1250 F	1253 F
1200 f 1193 f	1200 M	1203 f 1194 f	1202 M	1200 f 1194 f	1193 f	1189 f 1165 f	1190 f	δ CCH	1170 f	1176 f
				1042 F				ↄ Be-O		
1026 M 1020	1024 f	1022 M	1027 f	1024 M 1013	1035 f	1021 F	1027 tf	ρ CH_3	999 f	1040 f 1002 M
948,942 935,927	941 f	932 M	938 M	967,963 M 940 M	960 M 939 f	940 M	940 f	δ CCH_3	960 M	935 M 920 ép
				828 TF				ↄ Be- O		
790,780 f 771 M	780 f	780 ép 767 M	766 f 746 f	780 M 749 M	748 tf	788 F 782	780 tf	ϒ CH	777 F	–
668 f 654 f	667 M 650 f	672 f 656 f	674 M	665 ép 660 M	700 f 664 M	689 f 652 M	688 M 655 tf	δ sq	639 tf	647 TF
569 f 548 M	560 f 541 tf	580 M	566 f 552 M	500 M	557 M 496 M		542 f	δCO	511 tf	560 M 513 f
	446 tf			447 tf 424 M (?)	421 f		410 tf	δ CCH_3	398 tf	408 f 375 f
								δ CCH_3		334 f
260 tf 220 tf	262 tf 234 tf			284 tf 265 tf	260 tf 230 tf			ϒ CCH_3		238 M
	175 M 149		183 f 175 f		161 tf 144 tf		167 tf 143 TF			

+ Réfs. 9 . 11.

++ Couplage ↄ CC + δ OH , ↄ CC vers 1535 TF dans acac-d_2 (4 , 8, 9 , 14)

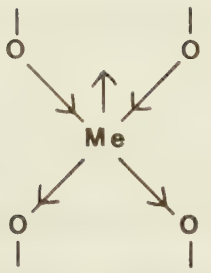
Dans les spectres Raman (4 000 - 500 cm^{-1}) de nombreuses bandes sont observées aussi à des fréquences voisines pour les acétylacétonates métalliques étudiés (figure II.5). Les intensités des bandes apparaissent parfois différentes ; elles sont liées aux différences des répartitions électroniques et surtout à la symétrie des composés. Ainsi certaines bandes de l'acétylacétonate de cuivre apparaissent d'une intensité relative plus faible que celles des autres complexes.

2 - Attribution des vibrations métal-oxygène.
Acétylacétonate de cuivre

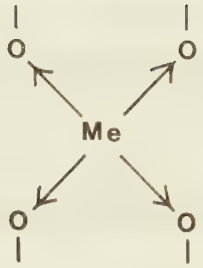
Sur la base des résultats cristallographiques / 26 , 28 / nous admettons pour ce complexe une symétrie ponctuelle D_{2h} . Pour simplifier notre étude nous considérons le groupement CuO_4 comme isolé ; ce groupement possède alors 9 vibrations dont 4 vibrations de valence (Ag , B_{3g} , B_{1u} , B_{2u}) (figure II.6) 3 vibrations de déformation dans le plan (Ag , B_{1u} , B_{2u}) et 2 vibrations de déformation hors du plan (Au , B_{3u}).

SHIMANOUCHI et coll. / 47 / à partir des calculs et des spectres infrarouges attribuent les vibrations ν Cu-O à 491 cm^{-1} (B_{1u}) et à 291 cm^{-1} (B_{2u}) ; elles correspondent aux bandes infrarouges que nous observons à 459 et 293 cm^{-1} (figure II.4.D). Il est intéressant de constater que notre spectre Raman (figure II.5.D) présente deux bandes, l'une très fort, l'autre faible à 448 et 270 cm^{-1} ; nous les attribuons respectivement aux vibrations ν Cu-O Ag et B_{3g} (figures II.6.B et D) dans lesquelles le mouvement correspondant à un seul coordinat est le même que dans les vibrations B_{1u} et B_{2u} .

En outre, SHIMANOUCHI et coll. situent la vibration γ Cu-O (B_{3u}) à 217 cm^{-1} ; nous observons une bande infrarouge importante à 223 cm^{-1} et une bande Raman très intense à 204 cm^{-1}. Notre dénombrement ne comportant pas de vibrations γ Cu-O de symétrie B_{2g} cette bande représenterait alors la vibration γ C-O (B_{2g}) qui possède un caractère γ Cu-O.

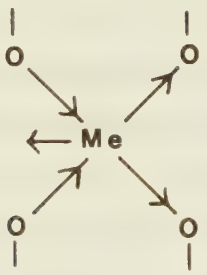


A

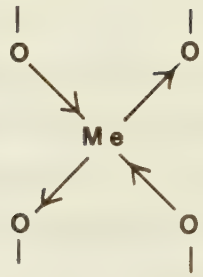


B

Me= Cu (D_{2h})	B_{1u}	A_g
Me= Be (C_{2v})	A_1	A_1



C



D

Me= Cu (D_{2h})	B_{2u}		B_{3g}
Me= Be (C_{2v})	B_1	et	B_2

Fig. II-6 Modes de vibrations de valence ν Me-O du groupement MeO_4 du $Cu(acac)_2$ (plan-carré) et du $Be(acac)_2$ (tetraédre)

Une troisième bande Raman très importante est observée à 143 cm^{-1} ; elle peut correspondre à la vibration δ Cu-O (Ag).

Acétylacétonate de béryllium

Le complexe Be $(acac)_2$ possède une symétrie ponctuelle C_{2v} , le groupement BeO_4 étant proche d'un tétraèdre régulier (T_d) / 24 , 25 /.

Ni le spectre infrarouge ni le spectre Raman ne présente de bandes intenses en dessous de 400 cm^{-1} ; aussi nous ne dénombrons que les vibrations de valence ν Be-O. Les vibrations de symétrie Ag et F_2 du groupement BeO_4 (T_d) donnent naissance pour un groupement de symétrie C_{2v} à des vibrations A_1 et A_1 , B_1 , B_2 (figure II.6).

Les bandes infrarouges à 1 042 et 828 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations ν Be-O B_1 et B_2 et les deux bandes Raman très intenses à 489 et 443 cm^{-1} aux deux vibrations A_1 . En effet, il est peu vraisemblable que deux composantes de la vibration A_1 correspondant à la vibration Ag , obtenues par effet de corrélation dans la maille cristalline, puissent être aussi intenses et aussi éloignées en fréquences.

Acétylacétonate de nickel

Les résultats cristallographiques indiquent l'existence d'un trimère centrosymétrique $\left| Ni(acac)_2 \right|_3$ avec un environnement octaédrique des oxygènes autour de chaque nickel / 21 , 22 /.

Les fréquences infrarouges à 421 et 228 cm^{-1} relevées à NAKAMOTO et coll. / 42 / présentent un déplacement isotopique ^{58}Ni / ^{62}Ni significatif et sont attriquées aux vibrations ν Ni-O ; nous les observons à 429 et 228 cm^{-1}. D'autre part, nous relevons dans le spectre Raman la bande très intense à 434 cm^{-1} et des bandes faibles à 267 , 183 et 157 cm^{-1}.

Par comparaison avec $Cu(acac)_2$ nous suggérons 4 de 6 vibrations ν Ni-O des octaèdres à 429 (IR), 434 (R), 228 (IR) et 267 (R) cm^{-1} aux mouvements proches de ceux indiqués par la figure II.6 respectivement A, B, C et D.

Acétylacétonate de magnésium

La substitution isotopique $\left| {}^{24}Mg / {}^{26}Mg(acac)_2 \right|_3$ permet de repérer les bandes de vibrations magnésium-oxygène.

Les spectres infrarouges et Raman du complexe substitué au ^{26}Mg sont identiques à ceux du $\left| {}^{24}Mg(acac)_2 \right|_3$ en ce qui concerne les fréquences et les intensités relatives des bandes observées dans la région 4 000 - 500 cm^{-1}. Par contre, on observe des déplacements des bandes dus à l'effet isotopique dans la région située en-dessous de 500 cm^{-1} (figures II.6 et II.7).

Les spectres infrarouges de l'acétylacétonate de magnésium présentent 5 bandes dont les rapports de fréquences $\frac{\nu}{\nu'}$ varient de 1,007 à 1,020 (Tableau II.3).

Dans le spectre Raman on observe dans cette région deux bandes de $\left| {}^{24}Mg(acac)_2 \right|_3$ à 417 et 346 cm^{-1} ; cette dernière correspond à une bande infrarouge à 344 cm^{-1} sensible à l'effet isotopique ; le rapport des fréquences étant de 1,017. La bande très intense à 417 cm^{-1} insensible à l'effet isotopique est rapprochée de celle des autres acétylacétonates à fréquence voisine.

Par comparaison avec les acétylacétonates de cuivre et de nickel nous proposons les bandes à 426 (IR), 417 (R), 363 (IR) et 346 (R) cm^{-1} pour les 4 vibrations ν Mg-O proches des mouvements A, B, C et D (figure II.6). On remarque (Tableau II.4) que comme dans le cas d'acétylacétonate de nickel / 42 / la bande infrarouge de basse fréquence a un déplacement isotopique supérieur.

Les deux bandes infrarouges restantes, sensibles à l'effet isotopique, seraient dues aux deux autres vibrations ν Mg-O des octaèdres.

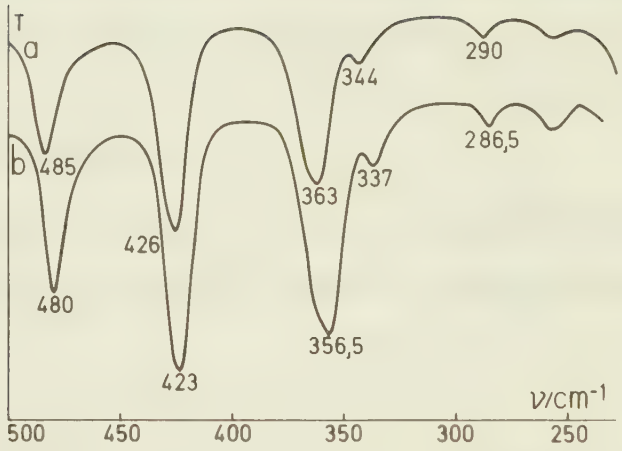


Fig. II-6 Spectres infrarouges du a) $|^{24}Mg\ (acac)_2|_3$ et b) $|^{26}Mg\ (acac)_2|_3$, dans la région de vibrations Mg-O à l'état solide dans le nujol à 77 K.

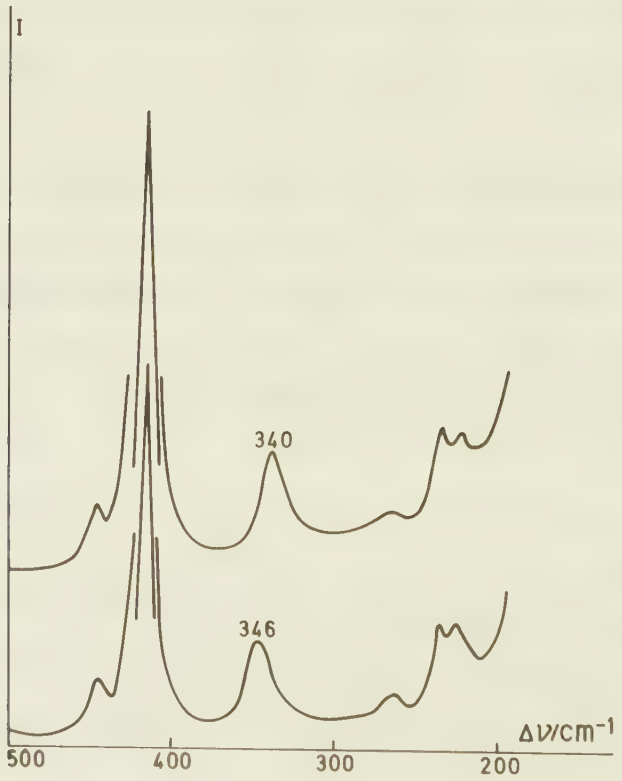


Fig. II-7 Spectres Raman du a) $|^{24}Mg(acac)_2|_3$ et b) $|^{26}Mg\ (acac)_2|_3$ dans la région de vibrations Mg-O à l'état solide à 300 K

$\lvert Mg(acac)_2 \rvert_3$						$\lvert Ni(acac)_2 \rvert_3$		$Be(acac)_2$		$Cu(acac)_2$	
^{24}Mg IR	^{26}Mg IR	ν/ν'	^{24}Mg R	^{26}Mg R	ν/ν'	IR	R	IR	R	IR	R
								1042 TF			
485 M	480 M	1,010						828 TF		459 F	
									489 TF		
426 F	423 F	1,007				429 M					
			417 TF	417 TF	0		434 F		443 TF		448 TF
363 M	356,5 M	1,015									
344 f	337 f	1,020	346 M	340 M	1,017						
							267 M			293 M	270 tf
290 f	286,5 f	1,012				228 f					
										223 M	204 TF

Tableau II-4 Attribution des vibrations métal-oxygène des acétylacétonates de métaux divalents

D - Discussion - Structure de l'acétylacétonate de magnésium

La grande similitude des spectres infrarouges et Raman des acétylacétonates de nickel et de magnésium aussi bien dans les fréquences que les intensités relatives des bandes permet de penser que ces deux complexes possèdent des structures proches (figure II.2). De plus, nous avons vu que la masse moléculaire de l'acétylacétonate de magnésium est celle d'un trimère $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$. Dans cette structure les six oxygènes formeraient un octaèdre autour de chaque magnésium, ce dernier étant alors à sa coordinance maximale de 6 / 50 /. L'existence de 6 vibrations de valence ν Mg-O serait aussi en accord avec une structure de trimère $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$.

On remarque néanmoins qu'une telle configuration est centrosymétrique (C_i) alors que le déplacement isotopique observé pour la bande Raman à 346 cm^{-1} du $\left| {}^{24}Mg(acac)_2 \right|_3$ n'est pas favorable à un centre d'inversion situé sur le magnésium.

Cependant un examen de la structure du trimère montre que 2 des 3 atomes de magnésium (Mg-1 et Mg-3) ne sont pas situés sur le centre de symétrie du complexe ; pour cette raison leurs vibrations peuvent donner lieu à des bandes Raman sensibles à l'effet isotopique $^{24}Mg / {}^{26}Mg$. En outre, on peut envisager une distorsion de l'octaèdre autour du magnésium comme dans le cas de la $Mg(acac)_2 . 2 H_2O$ où le métal est hors du plan du coordinat de 0,48 Å (Tableau II.1) et cette structure ne présenterait plus de symétrie ponctuelle C_i .

CONCLUSION

Dans cette partie nous avons examiné les spectres infrarouges et Raman des acétylacétonates de ^{24}Mg (II) , ^{26}Mg (II) , Ni (II) , Be (II) et Cu (II).

En vue d'attribution des spectres de vibrations du coordinat de ces complexes, nous avons précisé une attribution des vibrations infrarouges et Raman de l'acétylacétone-énolique. La comparaison des données de la littérature, qui ne concernent que les spectres infrarouges, avec nos résultats et surtout les spectres Raman, nous ont permis une attribution complète des vibrations de valence métal-oxygène (à l'exception du $|Ni(acac)_2|_3$). Une bande Raman très intense est observée dans les spectres de tous les complexes à fréquence voisine 450 - 410 cm^{-1} ; insensible à l'effet isotopique ^{24}Mg / ^{26}Mg elle est attribuée aux vibrations symétriques des coordinats par rapport au métal central. La substitution isotopique ^{24}Mg / ^{26}Mg nous a permis de plus une attribution de 5 vibrations ν Mg-O de l'acétylacétonate de magnésium.

La comparaison des spectres infrarouges et Raman ainsi que les mesures des masses moléculaires nous amène à attribuer une structure d'un trimère de l'acétylacétonate de magnésium $|Mg(acac)_2|_3$ comparables à celle du $|Ni(acac)_2|_3$. Dans ce complexe le magnésium est alors hexacoordonné et la configuration de six oxygènes autour de cet atome est octaédrique.

Etant donné qu'une telle structure possède la symétrie C_i , pour expliquer l'effet isotopique $^{24}Mg / ^{26}Mg$ observé dans les spectres Raman de ses complexes nous suggérons que la bande déplacée est due aux vibrations des magnésiums en positions 1 et 3 ou bien que l'octaèdre est fortement déformé et la symétrie ponctuelle n'est plus celle de C_i .

BIBLIOGRAPHIE II

1 - R.S. RASMUSSEN, D.D. TUNNICLIFF, R.R. BRATTAIN
J. Amer. Chem. Soc., 71, 1068 (1948).

2 - L.J. BELLAMY, L. BEECHER
J. Chem. Soc., 1954, 4487.

3 - D.N. SHIGORIN, N.I. SHEVERDINA
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 96, 561 (1954).

4 - R. MECKE, E. FUNK
Z. Elektrochem., 60, 1124 (1960).

5 - L.E. MARCHI
dans "Inorganic Syntheses" Mc Graw Hill Co, New York, 1946,
Vol. II, p. 10.

6 - S. BRATOZ, D. HADZI, G. ROSMY
Trans. Farad. Soc., 52, 464 (1956).

7 - T.S . KOPTEVA, E.A. GASTILOVICH, D.N. SHIGORIN
Zh. Fiz. Khim., 47, 2411 (1973).

8 - K.L. WIERZCHOWSKI, D. SHUGAR
Spectrochim. Acta, 21, 943 (1965).

9 - H. OGOSHI, K. NAKAMOTO
J. Chem. Phys., 45, 3113 (1966).

10 - S. PINCHAS, B.L. SILVER, I. LAULICHT
J. Chem. Phys., 46, 1506 (1967).

11 - E.E. ERNSTBRUNNER
J. Chem. Soc., A 1970, 1558.

12 - B. BOCK, K. FLATAU, H. JUNGE, M. KUHR, H. MUSSO
Angew. Chem. Internat. Ed., 10, 225 (1971).

13 - E. GRENS, A. GRINVALDE, J. STRADINS
Spectrochim. Acta, 31 A, 555 (1975).

14 - T.S. KOPTEVA, D.N. SHIGORIN
Russ. J. Phys. Chem., 48, 312 (1974).

15 - S.I. CHAN, L. LIN, D. CLUTER, P. DEA
Proc. Nat. Acad. Sci., 65, 316 (1970).

16 - D.P. GRADDON
Coord. Chem. Rev., 4, 1 (1969).

17 - D.W. THOMPSON
Structure and Bonding, 9, 27 (1971).

18 - B. MOROSIN
Acta Cryst., 22, 316 (1967).

19 - S. SHIBATA
Bull. Chem. Soc. Jap., 30, 842 (1957).

20 - S. SHIBATA
Bull. Chem. Soc. Jap., 30, 753 (1957).

21 - G.J. BULLEN
Nature, 177, 537 (1956).

22 - G.J. BULLEN, R. MASON, P. PAULING
Inorg. Chem., 4, 456 (1965).

23 - D.P. GRADDON, E.C. WATTON
Nature, 190, 906 (1961).

24 - V. AMIRTHALINGAM, V.M. PADMANABHAN, J. SHANKAR
Acta Cryst., 13, 201 (1960).

25 - P. SCHUSTER
Chem. Phys. Lett., 3, 433 (1969).

26 - Z.A. STARIKOVA, E.A. SHUGAM
Zh. Struct. Khim., 10, 290 (1969).

27 - S. SHIBATA, K. SONE
Bull. Chem. Soc. Jap., 29, 852 (1956).

28 - B.J. HATHAWAY, D.E. BILLING, R.J. DUDLEY
J. Chem. Soc., A 1970, 1420.

29 - M.J. BANNETT, F.A. COTTON, R. EISS, R.C. ELDER
Nature, 213, 174 (1967).

30 - F.A. COTTON, R.C. ELDER
Inorg. Chem., 4, 1145 (1965).

31 - J.P. FACKLER
Inorg. Chem., 2, 266 (1961).

32 - F.A. COTTON
dans "Modern Coordination Chemistry"
Ed. J. Lewis, R.G. Williams, Interscience, 1960, p. 379.

33 - K. NAKAMOTO
"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"
2nd ed. Wiley Interscience, New York, 1970, p. 247.

34 - C. DUVAL, R. FREYMANN, J. LECOMTE
C.R. Acad. Sci. Paris, 231, 272 (1950).

35 - C. DUVAL, R. FREYMANN, J. LECOMTE
Bull. Soc. Chim. France, 19, 106 (1952).

36 - R.J. BELLAMY, R.F. BRANCH
J. Chem. Soc., 1954, 4491.

37 - H.F. HOLTZCLAW jr., J.P. COLLMAN
J. Amer. Chem. Soc., 79, 3318 (1957).

38 - R. WEST, R. REELEY
J. Inorg. Nucl. Cham., 5, 295 (1958).

39 - K.E. LAWSON
Spectrochim. Acta, 17, 248 (1961).

40 - K. NAKAMOTO, A.E. MARTELL
J. Chem. Phys., 32, 588 (1960).

41 - K. NAKAMOTO, P.J. Mc CARTHY, A.E. MARTELL
J. Amer. Chem. Soc., 83, 1272 (1961).

42 - K. NAKAMOTO, C. UDOVICH, J. TAKEMOTO
J. Amer. Chem. Soc., 92, 3973 (1970).

43 - K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO, A.E. MARTELL
J. Phys. Chem., 66, 346 (1962).

44 - H. MUSSO, H. JUNGE
Tetrahedron. Lett., 33, 4003 et 4009 (1968).

45 - H. MUSSO, H. JUNGE
Chem. Ber., 101, 801 (1968).

46 - H. JUNGE, H. MUSSO
Spectrochim. Acta, 24 A, 1219 (1968).

47 - M. MIKAMI, I. NAGAKAWA, T. SHIMANOUCHI
Spectrochim. Acta, 23 A, 1037 (1967).

48 - S. PINCHAS, J. SHAMIR
J.C.S. Perkin II, 1975, 1098.

49 - W.O. GEORGE, F.V. ROBINSON
J. Chem. Soc., A 1968, 1950.

50 - D.E. FENTON
J. Chem. Soc., A 1971, 3481.

51 - E.C. LINGAFELTER
Coord. Chem. Rev., 1, 151 (1966).

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES SPECTRES DE VIBRATIONS DES ANTHRAQUINONE-OLATES DE MAGNESIUM

APPLICATION A LA STRUCTURE DES COMPLEXES ET LA NATURE DES LIAISONS MAGNESIUM-OXYGENE

INTRODUCTION

Dans cette partie nous discuterons les spectres infrarouges et Raman des anthraquinone-olates de magnésium.

Nous présenterons une attribution complète des spectres de vibrations de ces complexes en comparaison avec des attributions proposées précédemment pour les hydroxy- et deutéroxyanthraquinones correspondantes.

Sur la base d'attribution des vibrations ν C = O et ν C - O nous proposerons des structures électroniques des cycles chelatés dans ces complexes.

Nous discuterons ensuite les structures moléculaires possibles des anthraquinone-olates de magnésium du point de vue de la théorie des répulsions des paires électroniques des couches de valence et en comparaison avec nos résultats de spectroscopie infrarouge et Raman des complexes substitués au magnésium-24 et -26 nous proposerons la structure moléculaire la plus probable.

Enfin, nous discuterons la nature des liaisons magnésium-oxygène dans les cas des anthraquinone-olates et l'acétylacétonate de magnésium.

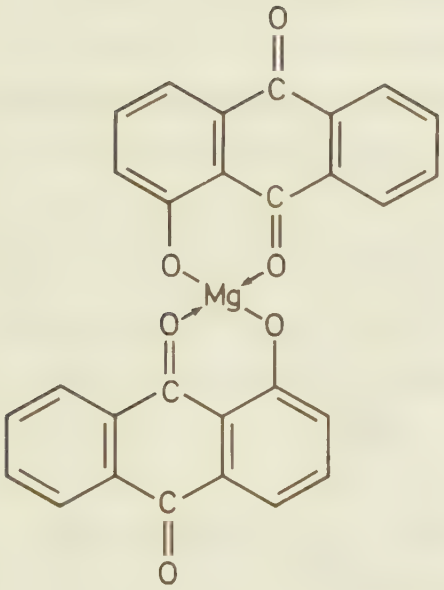
CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les réactions de complexation des cations métalliques avec les quinones hydroxylées et la formation des composés chelatés sont connues depuis bien longtemps et utilisées en chimie analytique.

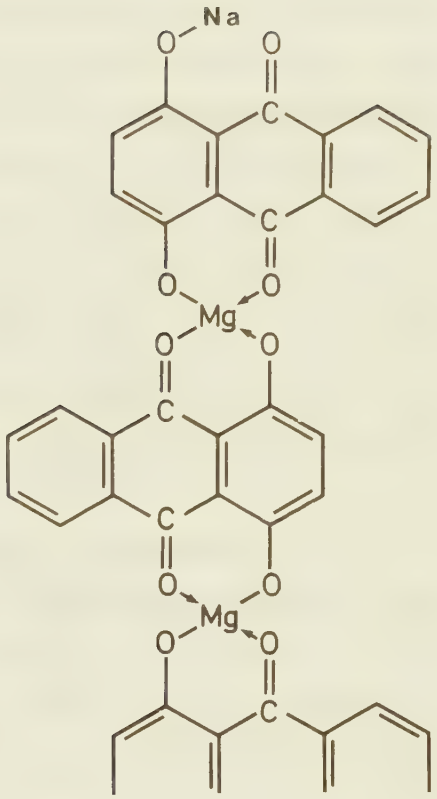
La plupart des travaux spectroscopiques portent sur les études de tels complexes en spectrométrie U.V. et visible / 1 , 2 , 3 , 4 / avec des métaux autres que le magnésium. Mais dans le travail important SUEMITSU / 5 / , qui a étudié la stoechiométrie de la complexation de l'ion Mg^{2+} avec la 1-hydroxy- et 1,4-dihydroxyanthraquinone par spectrométrie d'absorption, envisage pour le complexe anthraquinone-olate-1 de magnésium une structure du type 1 : 2 et pour le complexe anthraquinone-diolate-1,4 de magnésium une structure du type 1 : 1 en chaîne (figure III.1).

KIDO et coll. / 6 / ont calculé les constantes de formation des complexes de différents cations avec les hydroxyanthraquinones. Ainsi ils ont pu déterminer la stabilité de tels complexes en fonction du cation divalent Zn , Be , Ni , Co , Mn , Cd ; leur étude infrarouge a été limitée uniquement aux hydroxyanthraquinones.



$Mg\,(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$

A



$\left[Mg\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right]_n$

B

Fig. III-1 Structures des complexes (réf. 5)
A. $Mg\,(1\text{-}O_2\text{-}AQ)_2$ B. $\left|Mg\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$

Un petit nombre seulement des travaux récents est consacré à l'étude par l'infrarouge des complexes métalliques des quinones hydroxylées.

JAWORSKA et coll. / 7 , 8 / ont étudié les spectres infrarouges des complexes de la 1-hydroxyanthraquinone avec des cations divalents Cu , Mg , Ca , Zn , Cd , Pd , Mn , Co , Ni. Dans la région spectrale de 3 600 - 1 000 cm^{-1} ils ont attribué les vibrations ν C = O libres et complexées, des vibrations du squelette à 1 590 et 1 576 cm^{-1} ainsi que d'autres qu'ils affectent au cycle chelaté (une à 1 533 - 1 519 cm^{-1} et la seconde à 1 422 - 1 410 cm^{-1}) / 7 /. D'autre part, une bande intense à 1 236 cm^{-1} a été attribuée à une vibration de "déformation δ C-O phénolique". Dans la région 500 - 300 cm^{-1} des bandes observées ont été attribuées aux vibrations métal-oxygène et en particulier les bandes de vibrations Mg - O à 437 et 365 cm^{-1} / 8 /.

Une autre étude a été effectuée par WALKER / 9 / sur des complexes de la 1-hydroxyanthraquinone - ion métallique divalent (Be , Cu , Ni , Mg , Cd , Fe , Co , Mn , Zn , Ca , Sr , Ba , Pb) ou monovalent tel que le Na^{+} dans la région 4 000 - 350 cm^{-1}. Il a envisagé un cycle chelaté semblable à celui des hydroxyanthraquinones (figure III.2.A) pour simplifier l'attribution des bandes de ce cycle. Cependant cet auteur estime qu'une structure de résonance (figure III.2.B) doit exister dans le cas des complexes avec les ions tels que Ca^{++} et Ba^{++}. L'attribution des bandes porte essentiellement sur des vibrations ν C = O, quelques vibrations des cycles aromatiques et "chelaté" et quelques indications pour des vibrations métal-oxygène dans le cas des complexes avec Be , Mn , Pb et Na mais non de celui du magnésium.

Nous avons déjà montré (Première Partie - Chapitre II) que certaines attributions de ces auteurs étaient incorrectes. D'autres attributions seront discutées en comparaison avec nos résultats dans cette partie.

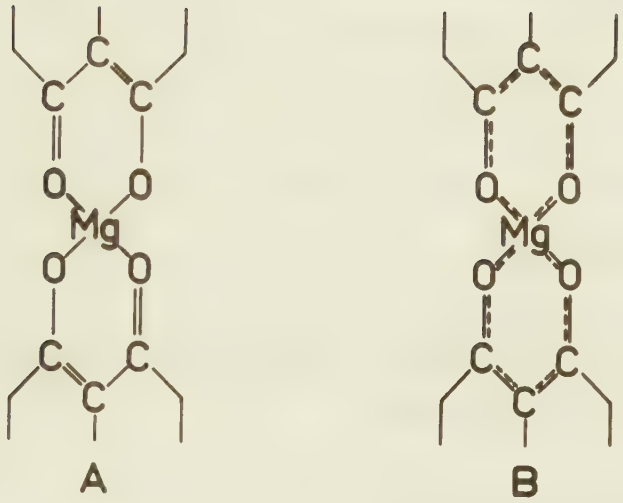


Fig. III-2 Structures du cycle chelaté des anthraquinone-olates de magnésium

A Rétention des liaisons simples et doubles

B Résonance des liaisons du cycle chelaté

CHAPITRE II

ATTRIBUTION DES SPECTRES INFRAROUGES ET RAMAN DES ANTHRAQUINONES-OLATES DE MAGNESIUM

A - Résultats expérimentaux

La préparation des anthraquinones-olates de magnésium est décrite dans le Chapitre "Conditions Expérimentales".

1 - Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique élémentaire du composé $Mg\,(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$, dont les résultats sont présentés dans le Tableau III.1, confirme bien la stoéchiométrie du type 1 : 2 de ce complexe. Mais ces données seraient valables pour toute une série de composés $\left| Mg\,(1\text{-}O\text{-}AQ)_2 \right|_n$ quelle que soit la valeur de n et la détermination de la masse moléculaire de ce composé est nécessaire pour connaître sa vraie stoechiométrie. Les résultats concernant le complexe $\left| Mg\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ (+) laissent penser que la chaîne doit être composée de 2 à 3 éléments (n = 2 à 3).

(+) La formule chimique proposée de ce complexe est $Na\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\text{-}\left| Mg\text{-}(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n Na$; pour simplifier nous utilisons dans le texte la formule abrégée (voir "Conditions Expérimentales").

Tableau III-1 Analyse chimique élémentaire du $Mg\ (1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ et du $|Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)|_n$

Produit	Valeurs mesurées				Valeurs calculées			
	Mg	C	H	Na	Mg	C	H	Na
$Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$	5,2	69,0	3,5	traces	5,1	71,5	3,0	0
$\|Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\|_n$	5,8	59,1	3,1	4,0	5,9 (a) 6,7 (b) 7,2 (c)	62,4 63,0 63,1	2,2 2,2 2,3	5,7 4,3 3,5

a) n = 2

b) n = 3

c) n = 4

Tableau III-2 Détermination de la masse moléculaire du $Mg\ (1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ en solution dans la pyridine par osmométrie en phase vapeur

Composé	P mg	V cm^3	$\overline{\Delta T}$ (+)	m	$\overline{M}_{det.}$	$M_{calc.}$
$Mg\ (1\text{-}O\text{-}AQ)_2$	20,1	5,33	26,3±1,5	0,640±0,13	589±85	470

(+) Unités arbitraires.

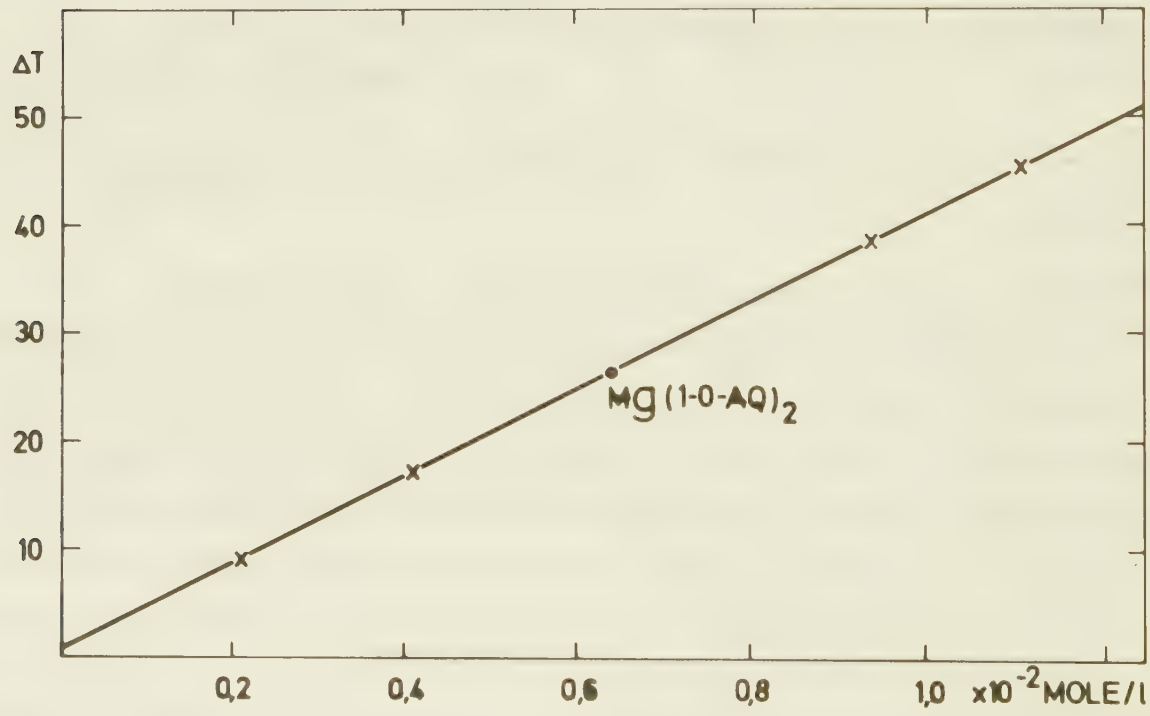


Fig. III-3 Courbe d'étalonnage du benzyle dans la pyridine (x) et point de mesure pour le $Mg\ (1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ dans la pyridine (.)

2 - Osmométrie

Les résultats de la détermination de masse moléculaire sont présentés sur la figure III.3 et dans le Tableau III.2. La masse moléculaire déterminée pour le $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ - 589 ± 85 indique l'existence d'un complexe du type 1 : 2 monomère (n = 1).

La très faible solubilité du $\left|Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$ dans la pyridine (voir "Conditions Expérimentales") ne nous a pas permis de déterminer sa masse moléculaire.

3 - Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption électronique des hydroxyanthraquinones et leurs complexes magnésiés sont présentés sur la figure III.4.

Les longueurs d'onde des maxima d'absorption de ces composés ainsi que des sels de sodium sont rassemblées dans le Tableau III.3.

4 - Spectres infrarouges

Sur les figures III.5, III.6 et III.7 sont présentés les spectres infrarouges des anthraquinone-olates de magnésium à l'état solide dans la région 4 000 - 250 cm^{-1}.

Les spectres des complexes chelatés substitués au magnésium-26 sont portés, en comparaison avec ceux au magnésium-24, sur les figures III.8 et III.9.

Les spectres infrarouges des anthraquinone-olates de sodium sont présentés sur les figures III.10 et III.11.

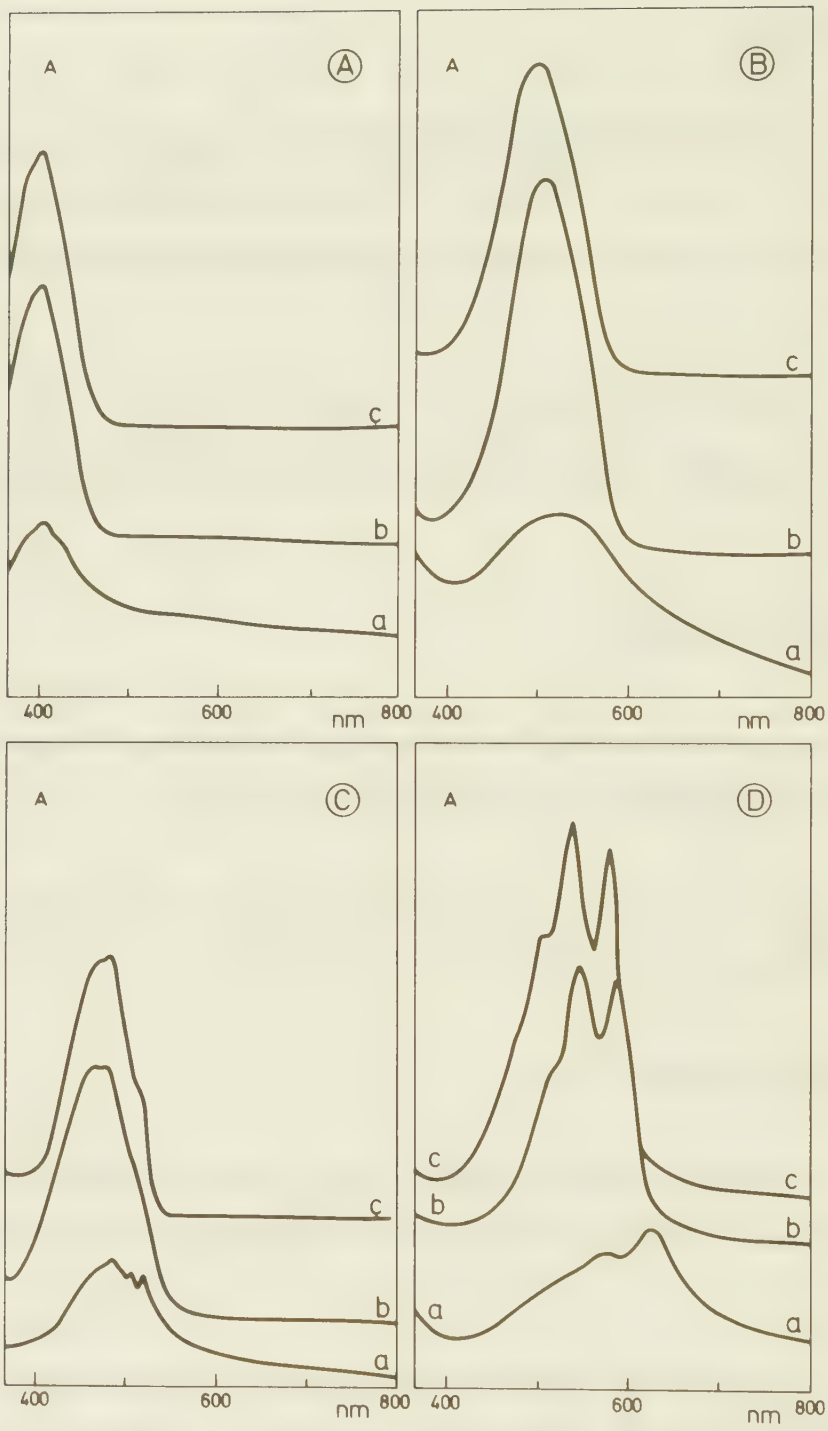


Fig. III-4 Spectres d'absorption électronique de la A) 1-OH-AQ, B) Mg $(1\text{-O-AQ})_2$, C) $1,4\text{-}(OH)_2$ - AQ D) $|Mg - (1,4\text{-}O_2\text{-AQ})|_n$; a) à l'état solide b) en solution dans le DMSO, c) en solution dans la pyridine

ableau III-3 Bandes d'absorption électronique / en nm / des hydroxy-anthraquinones, leurs sels de sodium et des complexes magnésiés.

Composé	Solide	DMSO	Pyridine
1-OH-AQ	405	402	405
Na (1-O-AQ)	507	536	534
$Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$	520	506	500
$1,4\text{-}(OH)_2\text{-}AQ$	485 (+)	480 468	483 470
$Na_2(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)$	600 575	611 573	610 571
$Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)_n$	624 573	585 544	580 538

(+) Bande très large.

5 - Spectres Raman du $\left|Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$

Nous n'avons pu obtenir que le spectre Raman du $\left|Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$ en solide (voir "Conditions Expérimentales") dont le schéma est présentés sur la figure III.12.

Les fréquences des bandes des complexes chelatés en comparaison avec celles des hydroxy-, deutéroxyanthraquinones et leurs sels de sodium dans la région 1 700 - 500 cm^{-1} ainsi que leurs attributions sont résumées dans les Tableaux III.4 et III.5.

Les fréquences des bandes repérées dans la région de vibrations magnésium-oxygène sont rassemblées dans le Tableau III.6.

B - Discussion

- Remarques préliminaires

Les résultats d'analyse chimique élémentaire et de détermination de la masse moléculaire pour le complexe $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ sont en accord avec la stoechiométrie proposée par SUEMITSU / 5 /. Etant donné qu'en plus nos spectres d'absorption sont aussi bien pour ce complexe que pour le $\left|Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$ sont identiques à ceux de SUEMITSU nous adopterons, dans notre travail, la stoechiométrie de ce second complexe en accord avec la littérature / 5 / (figure III.1).

1 - Vibrations de valence ν C = O

Dans le cas du complexe chelaté anthraquinone-olate-1 de magnésium $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ (figure III.6.b) on observe, dans la région 1 700 - 1 600 cm^{-1}, deux bandes intenses à 1 676 et 1 634 cm^{-1}. De plus, on remarque que cette seconde bande est rendue dissymétrique par l'apparition d'un épaulement vers les plus basses fréquences à 1 620 cm^{-1}.

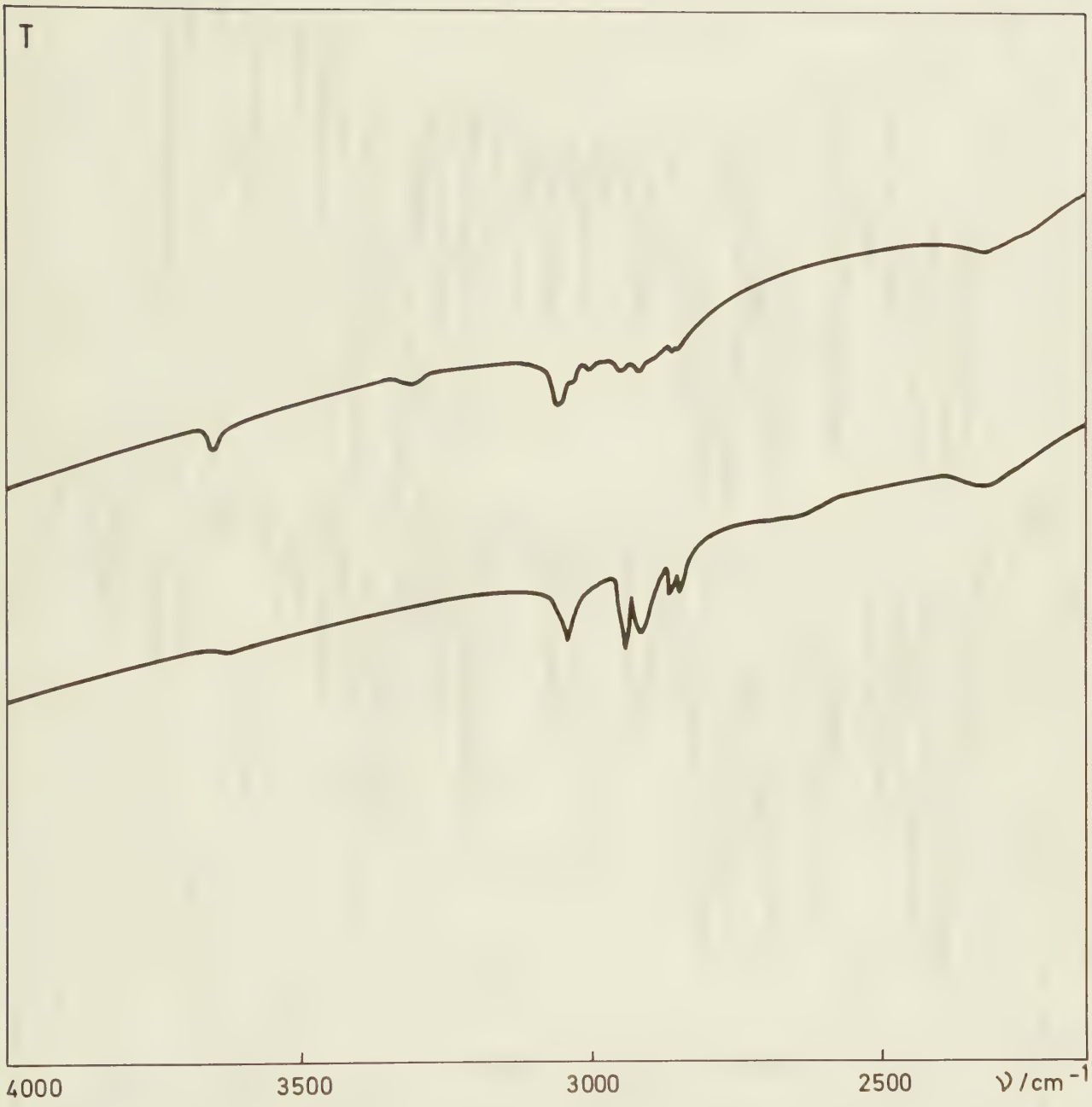


Fig. III-5 Spectres infrarouges dans la région 4000-2000cm^{-1} du a) Mg (1-O-AQ)$_2$ et b) |Mg (1,4-O$_2$-AQ)|$_n$ à l'état solide dans le voltalef à 77 K

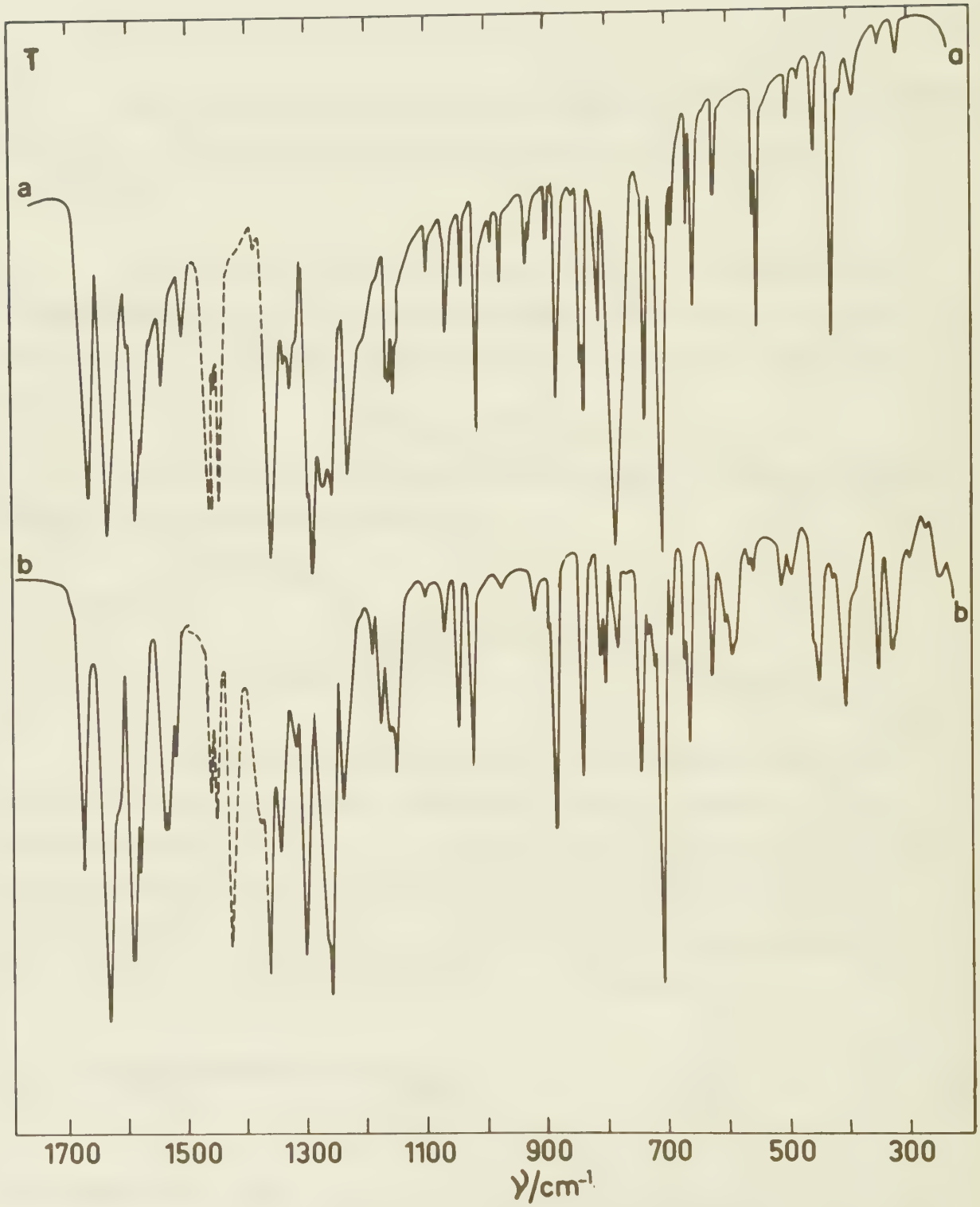


Fig. III-6 Spectres infrarouges dans la région 1700-200 cm^{-1} de la a) 1-OH-AQ b) Mg $(1\text{-O-AQ})_2$ à l'état solide dans le nujol (trait plein) et le voltalef (trait poi tillé) à 77 K

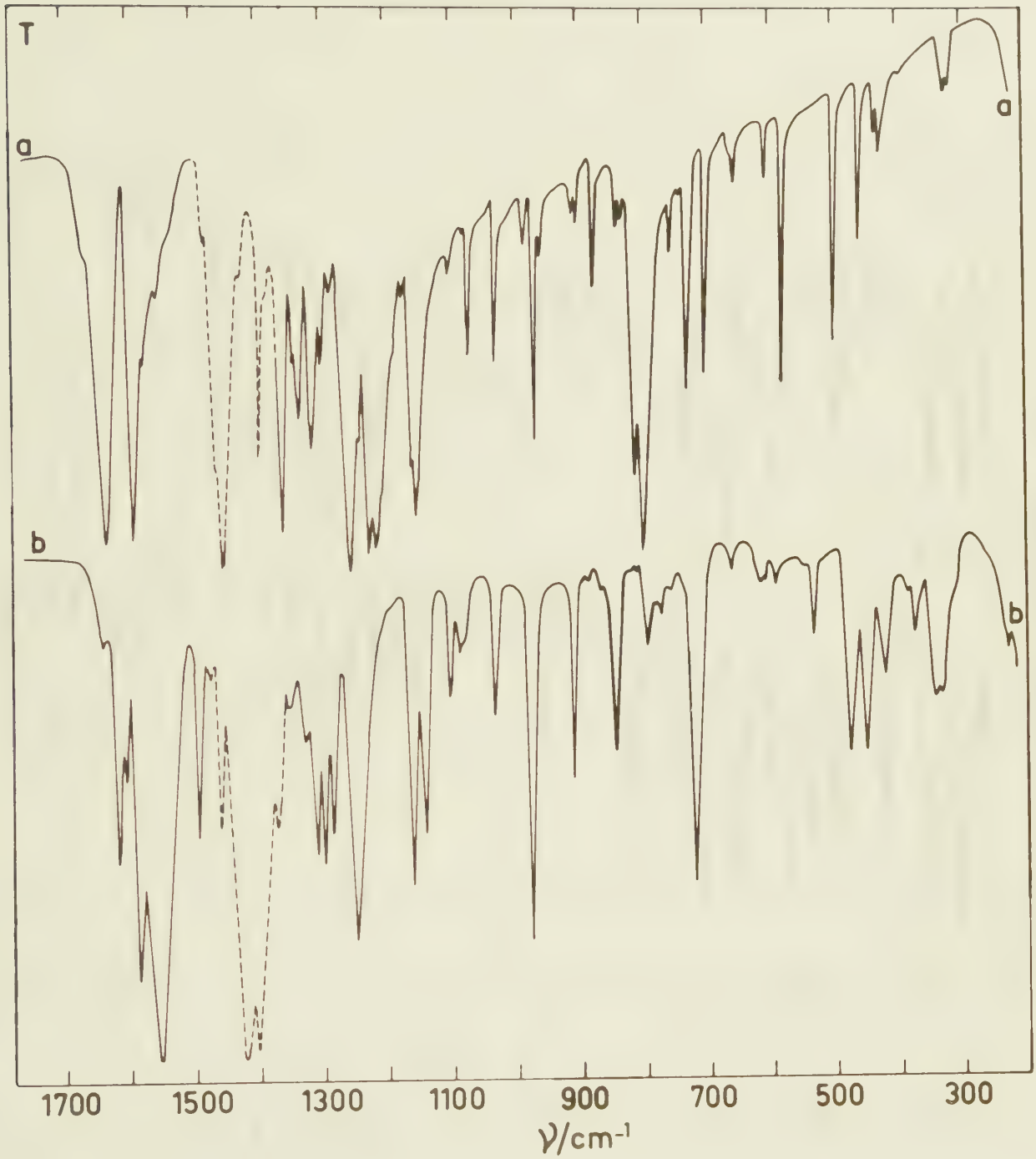


Fig. III-7 Spectres infrarouges dans la région 1700-200 cm^{-1} de la a) 1,4-$(OH)_2$-AQ et b) $|Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)|_n$ à l'état solide dans le nujol (trait plein) et le voltalef (trait pointillé) à 77 K

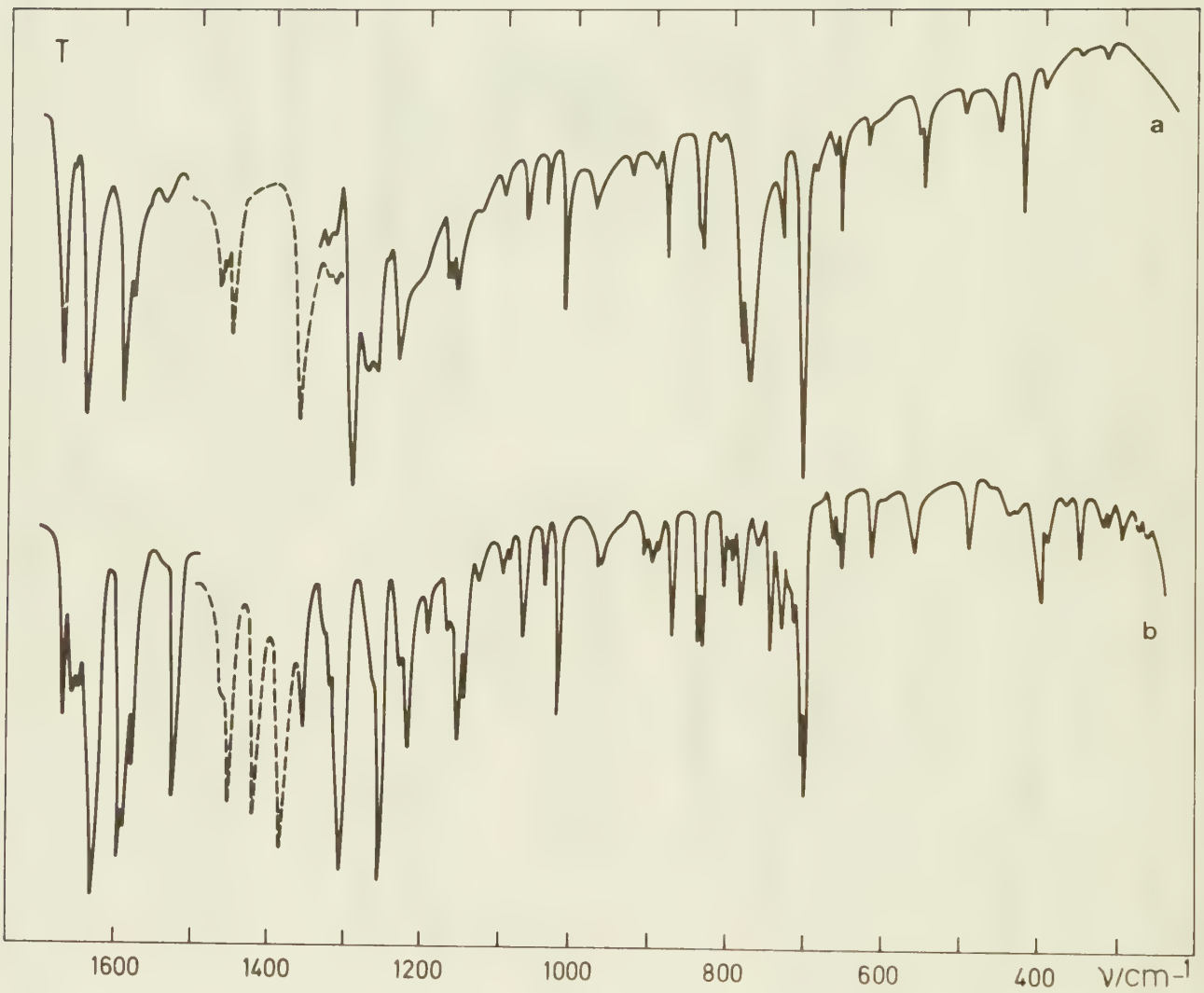


Fig. III-10 Spectres infrarouges dans la région 1700-200cm^{-1} de la a) 1-OH-AQ b) Na 1-O-AQ à l'état solide dans le nujol (trait plein) et le voltalef (trait pointillé) à 77 K

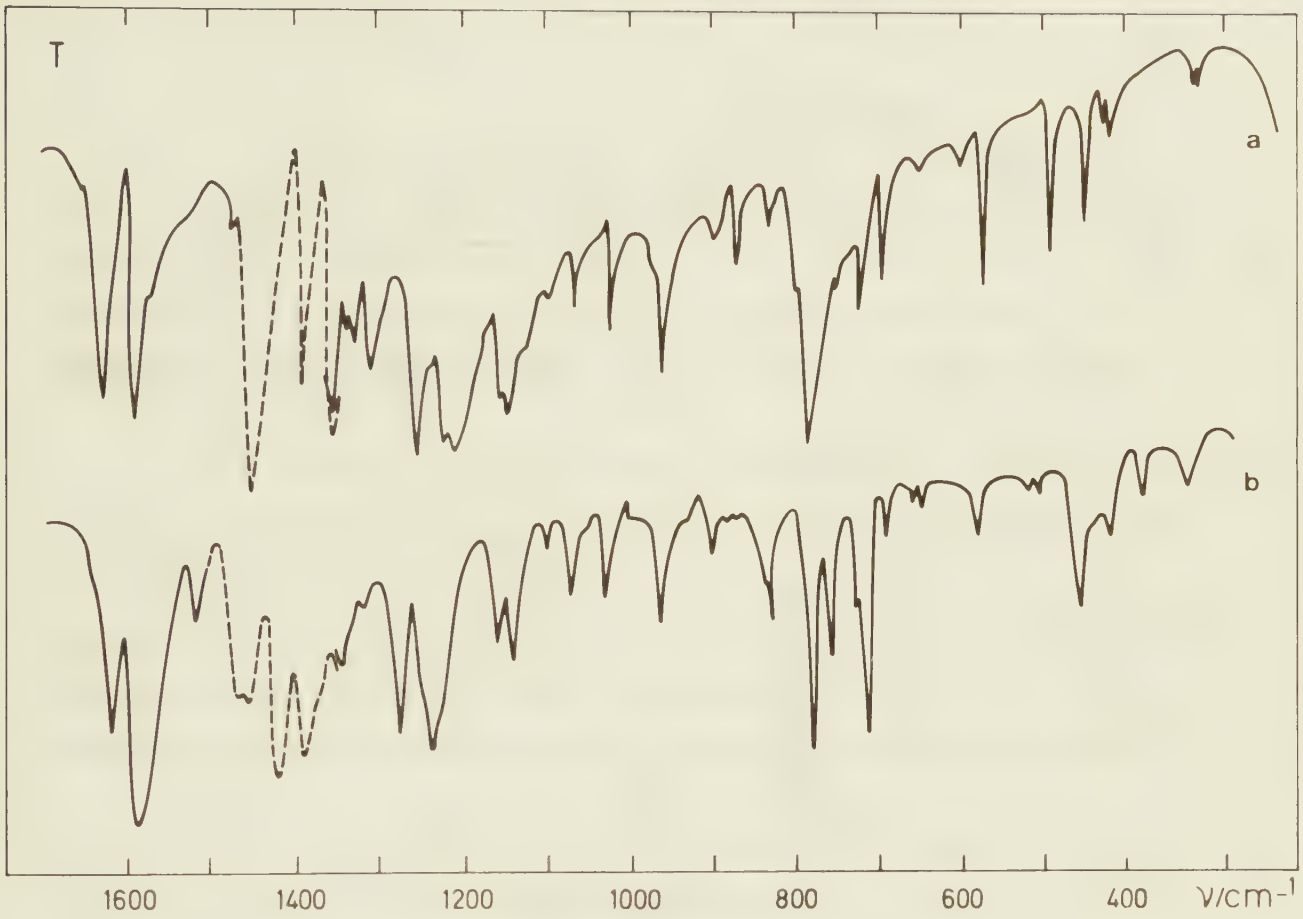


Fig. III-11 Spectres infrarouges dans la région 1700-200 cm^{-1} de la a) 1,4 -$(OH)_2$-AQ b) Na_2 -1,4 -O_2 - AQ à l'état solide dans le nujol (trait plein) et le voltalef (trait pointillé) à 77 K

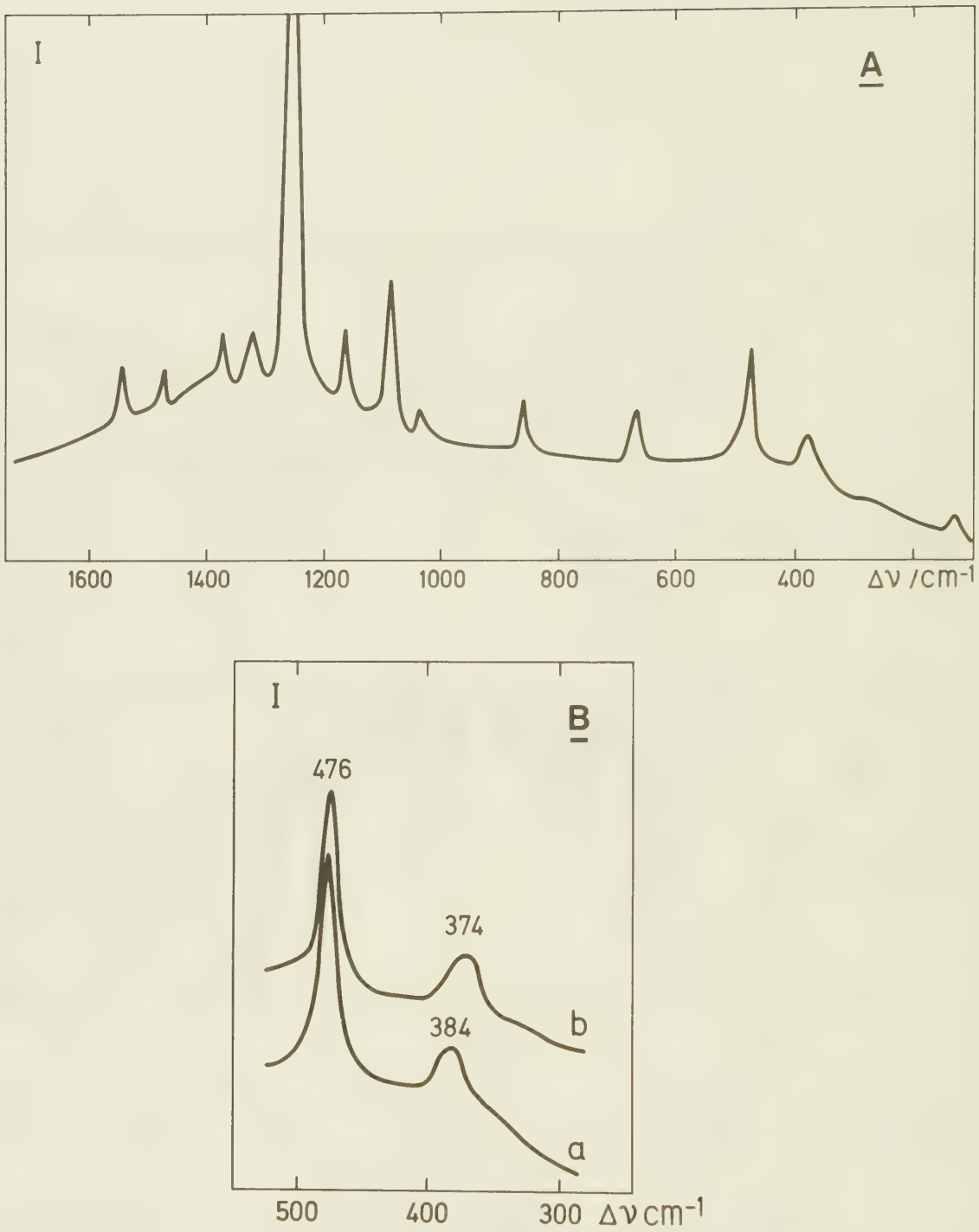


Fig. III-12

A. Spectres de diffusion Raman dans la région 1700-200cm^{-1} du $|Mg-(1,4-O_2-AQ)|_n$ solide à 300 K

B. Spectres de diffusion Raman dans la région de vibrations Mg-O du
a) $|^{24}Mg\ (1,4-O_2-AQ)|_n$ et b) $|^{26}Mg\ (1,4-O_2-AQ)|_n$ solide à 300K

En accord avec des travaux antérieurs / 7 , 8 , 9 / nous pouvons attribuer les deux bandes intenses du complexe à des vibrations ν C = O respectivement libre et chelatée par le magnésium. De plus, nous nous demandons si l'épaulement intense à 1 620 cm^{-1} traduit le couplage de deux vibrations νC = O chelatées de part et d'autre du magnésium.

Le cas du composé chelaté anthraquinone-diolate-1,4 de magnésium $\left| Mg\ (1,4\text{-}O_2)AQ \right|_n$ apparaît plus complexe car dans la région 1 700 - 1 600 cm^{-1} (figure III.7.b) on n'observe que de bandes d'intensité faibles ou moyenne à 1 642, 1 620 et 1 608 cm^{-1}, alors que dans le spectre de la 1,4-$(OH)_2$-AQ la bande ν C = O associée est d'une intensité très forte.

Par contre, dans la région en-dessous de 1 600 cm^{-1} il apparaît un massif très intense centré vers 1 554 cm^{-1} composé d'au moins deux bandes intenses (1 557 et 1 552 cm^{-1}). Ce massif vers 1 554 cm^{-1} correspond sûrement en partie à des vibrations ν C = O chelatées du complexe et nous pensons de plus qu'une des bandes observées en-dessus de 1 600 cm^{-1} peut correspondre à la vibration ν C = O chelatée de bout de chaîne fermée par le sodium (voir "Conditions Expérimentales").

Dans le spectre Raman du $\left| Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ (figure III.12) on observe une bande à 1 545 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration ν C = O symétrique chelatée.

2 - Vibrations de valence ν C - O

De même que pour les hydroxyanthraquinones les travaux antérieurs fournissent pour leurs complexes métalliques peu de résultats certains concernant les attributions des vibrations de valence ν C - O (Chapitre I).

Le spectre du $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ (figure III.6.b) présente une bande intense à 1 364 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration de valence ν C - O, sa fréquence étant voisine de celle de la 1-OH-AQ.

Ce résultat est en désaccord avec l'attribution à 1 410 cm^{-1} proposée par JAWOKSKA et coll. / 8 /. Comme nous l'avons montré (Première Partie - Chapitre II) pour la 1-OD-AQ il apparaît, par rapport à la 1-OH-AQ, une nouvelle bande intense à 1 443 cm^{-1}, qui résulte de l'absence de couplage entre les vibrations δ OD et ν CC ; cette bande étant attribuée à la vibration ν CC.

La bande à 1 429 cm^{-1} du $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ qui correspond à la bande observée par JAWORSKA et coll. à 1 410 cm^{-1} / 8 / est attribuée à la même vibration ν CC du squelette quinonique.

Le spectre du $\left|Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$ (figure III.7.b) apparaît différent car les deux bandes de vibrations ν C - O symétrique et antissymétrique se trouvent déplacées, par rapport à la $1,4\text{-}(OH)_2$-AQ, vers les plus hautes fréquences respectivement à 1 374 et 1 406 cm^{-1}.

En plus, nous observons la bande de vibrations ν C - O symétrique dans le spectre Raman à 1 374 cm^{-1}.

3 - Vibrations CC et CH du squelette quinonique

Une attribution complète des vibrations du squelette des anthraquinone-olates de magnésium a été effectuée en comparaison avec nos attributions concernant les spectres des hydroxy- et deutéroxyanthraquinones respectives (Tableaux III.3 et III.4). Pour cette attribution nous avons adopté le même modèle de squelette quinonique, composé de deux benzènes orthodisubstitutés, que pour les hydroxyanthraquinones (Première Partie).

Les auteurs de travaux antérieurs / 7 , 8 , 9 / attribuent généralement les bandes vers 1 550 , 1 430 et 1 270 cm^{-1} qu'ils observent comme nouvelles, dans les anthraquinone-olates métalliques, par rapport au spectre de l'hydroxyanthraquinone, à des vibrations CC du cycle chelaté. Cette conclusion nous paraît inexacte pour deux raisons. Premièrement ces bandes ne sont pas "nouvelles" car elles apparaissent dans le spectre de la deutéroxyanthraquinone par suite des ruptures des couplages entre les vibrations δ OH et ν CC ou δ CH. Le remplacement d'hydrogène par le magnésium dans les complexes chelatés devrait provoquer également la rupture des mêmes couplages δ OH + νCC et δOH + δCH et l'apparition des bandes ν CC et δ CH voisines à celles observées dans les deutéroxyanthraquinones.

Deuxièmement nous ne pensons pas qu'il soit possible de distinguer des vibrations ν CC de trois carbones engagés dans le cycle chelaté (figure III.2) de l'ensemble des cycles de la molécule.

Cependant, nous observons le déplacement de la bande ν CC (e) de la partie centrale du squelette quinonique (Tableaux III.4 et III.5) vers les plus basses fréquences à 1 259 cm^{-1} dans la $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ et à 1 250 cm^{-1} dans le $\left|Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$ à la suite des perturbations électroniques dans le squelette provoquées par la chelation du magnésium.

4 - Vibrations magnésium-oxygène

L'utilisation de la substitution isotopique ^{24}Mg / ^{26}Mg doit permettre le repérage des bandes de vibrations magnésium-oxygène des anthraquinone-olates de magnésium, car seules ces bandes devront subir l'effet de masse et par la suite seront déplacées vers les plus basses fréquences dans les composés marqués au ^{26}Mg.

Dans la région 1 700 - 500 cm^{-1} on n'observe pas de changements des fréquences des bandes des composés chelatés avec du ^{24}Mg par rapport à ceux du ^{26}Mg. Par contre, dans la région 500 - 250 cm^{-1} on remarque un certain nombre de bandes dont certaines ne sont pas présentes dans les spectres des hydroxy-

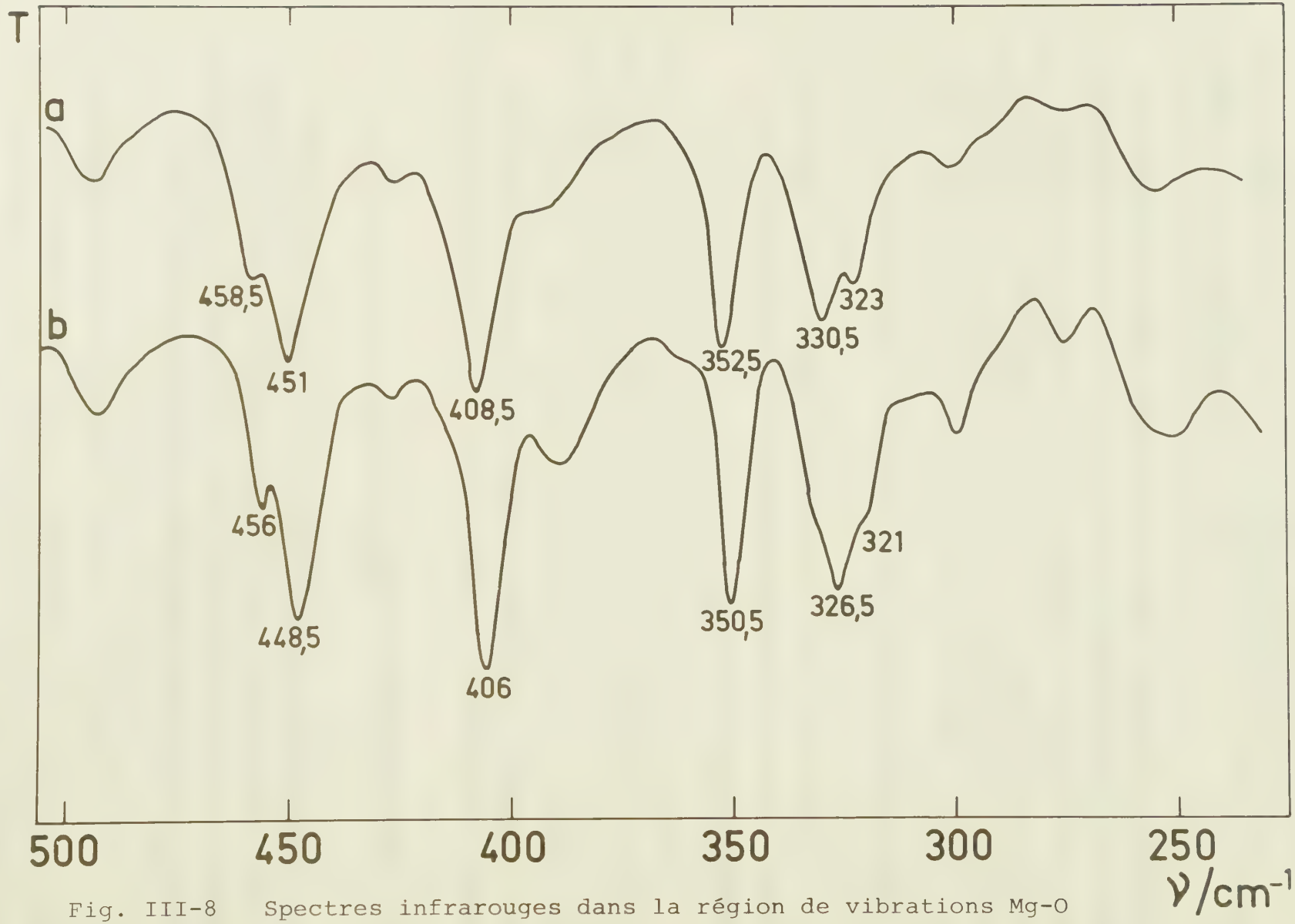


Fig. III-8 Spectres infrarouges dans la région de vibrations Mg-O du a) $^{24}Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ et b) $^{26}Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ à l'état solide dans le nujol à 77 K

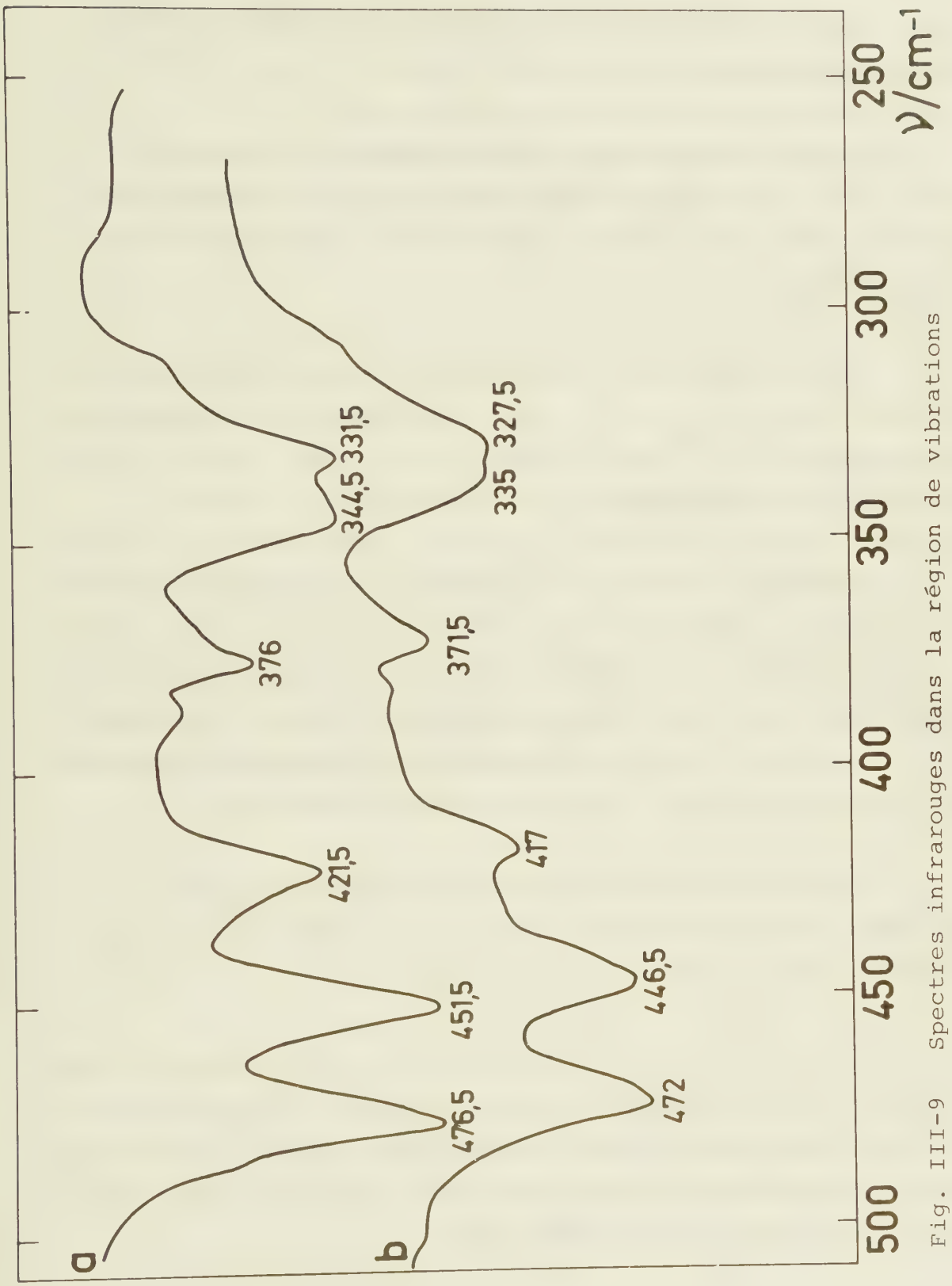


Fig. III-9 Spectres infrarouges dans la région de vibrations Mg-O du a) $|^{24}Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)|_n$ et b $|^{26}Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)|_n$ à l'état solide dans le nujol à 77K

anthraquinones et qui, d'autre part, sont abaissées par l'effet isotopique du ^{26}Mg dans les composés chelatés.

Comme le montre la figure III.8 a les bandes du $^{24}Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ situées à 458,5 - 451 - 408,5 - 352,5 - 330,5 et 323 cm^{-1} se trouvent déplacées à 456 - 448,5 - 406 - 350,5 - 326,5 et 321 cm^{-1} dans le spectre du $^{26}Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ (figure III.8 b).

Dans le spectre du $\left| {}^{24}Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ (figure III.9 a) on observe les bandes à 476,5 - 451,5 - 421,5 - 376 - 344,5 et 331,5 cm^{-1} qui sont déplacées dans celui du $\left| {}^{26}Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ à 472 - 446,5 - 417 - 371,5 - 335 et 327,5 cm^{-1} (figure III.9 b).

Les rapports isotopiques des fréquences $\frac{\nu}{\nu'}$ de ces bandes sont de l'ordre de 1,006 à 1,012 pour le ^{24}Mg / $^{26}Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ et de 1,010 à 1,028 pour le $\left| {}^{24}Mg / {}^{26}Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ (Tableau III.6) alors que la valeur d'un tel déplacement calculée par un vibrateur diatomique isolé Mg-O / 10 / est de 1,016, mais, dans notre cas, il faut tenir compte de l'influence de l'environnement quinonique et, en particulier, du cycle chelaté sur les vibrations Mg-O.

On remarque que dans le cas de l'acétylacétonate de magnésium le déplacement isotopique des fréquences $\frac{\nu}{\nu'}$ dû à la substitution isotopique ^{24}Mg / ^{26}Mg est de l'ordre de 1,007 à 1,015 (Tableau II.2).

Le spectre Raman du $\left| {}^{24}Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ présente, dans cette région, deux bandes d'intensités moyenne et faible à 476 et 384 cm^{-1} (figure III.12.B), cette dernière correspondant à la bande infrarouge faible à 376 cm^{-1}. La substitution isotopique au magnésium-26 provoque un déplacement de la seconde bande à 374 cm^{-1} avec un rapport isotopique des fréquences à 1,029.

Il faut noter de plus que dans la région 500 - 400 cm^{-1} on observe dans les spectres des hydroxy- ou deutéroxy- anthraquinones des bandes de vibrations δ C = O et δ C - O et nous pensons que ces vibrations mettent également en jeu celles de Mg-O dont l'ensemble peut être sensible à la substitution isotopique ^{24}Mg / ^{26}Mg. Nous pensons donc que les bandes à 458,5 et 408,5 cm^{-1} du ^{24}Mg (1-O-AQ)$_2$ et à 451,5 et 421,5 cm^{-1} du $\left|{}^{24}Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$ correspondent aux vibrations δ C = O et δ C - O des complexes. Nous attribuons alors les bandes infrarouges à 451 - 352,5 et 330,5 cm^{-1} du premier complexe ainsi que les bandes infrarouges à 476,5 et 344,5 cm^{-1} et la bande Raman à 384 cm^{-1} du second aux vibrations ν Mg-O.

De plus, on remarque l'existence d'une bande Raman moyenne à 476 cm^{-1} qui ne subit pas de déplacement isotopique au ^{26}Mg. On peut penser que cette bande résulte de vibrations symétriques de l'ensemble du coordinat autour du magnésium ; mouvement représenté par la figure II.6.B. Cependant il existe dans cette région dans le spectre Raman de l'anthraquinone-9,10 (figure I.2) une bande très intense du squelette quinonique à 477 cm^{-1}, et notre attribution de vibrations symétriques du complexe ne peut pas être considérée comme certaine.

Tableau III-4 Attribution des spectres infrarouges, dans la région 4000-500 cm^{-1} des anthraquinone -olate -1 de sodium et de magnésium et la comparaison avec la 1-hydroxy et la -deutéroxyanthraquinone

1-OH-AQ	1-OD-AQ	Na-1-O-AQ	Mg (1-O-AQ)$_2$	Attributions
3090 tf	3090 tf	3070 tf	3060 tf	CH (I) A'
3060 tf	3068 tf	3040 tf	3040 tf	CH (II)
3042 tf	3046 tf			
2990 f	2190 M			ν OH / OD
1671 TF	1671 TF	1669 M	1676 F	ν C = O (1)
1638 TF	1634 TF	1630 TF	1634 TF 1616 ép	ν C = O (a)
1591 TF	1590 TF	1596 TF	1593 F	8 b (I)
1578 M		1588 F	1578 M	8 a (I)
1555$^+$ f	1553 F	1535 tf	1539 M 1532 M	8 b (II) 8 a (II)
1545 f		1523 F	1520 M	
1480 f	1480 f	1480 tf	1480 tf	19b (I)
1466$^+$ TF	1469 M	1460 ép	1461 M	19b (II)
1458 M	1454 M	1450 F	1452 F	19a (I)
1451$^+$ TF	1443 TF	1418 F	1429 F	19a (II)
1362 TF	1360 TF	1356 tf 1328 f	1379 M 1364 TF	ν C - O
1330 M	1330 M	1328 f	1346 M 1319 f	14 (I) et (II)
1300 M	1300 M	1307 TF	1303 TF	3 (I)
1293 TF	1293 TF	1258 TF	1259 TF	e
1278 M 1274$^+$ F	1279 F	1268 ép M	1268 ép M	3 (II)
1205 ff	1205 tf	1220 M	1238 M	e'
1233 F	987 F			δ OH/δOD
1185 f	1192 f	1195 f	1189 f	e'

1165 M	1172 M	1170 f	1176 M	e
1158 M	1153 M	1156 M	1150 M	15 (I)
1098 f	1100 f	1099 f	1101 f	9 b (I)
1070 M	1085 M	1071 M	1070 f	15 (II)
1040 M	1032 M	1045 f	1046 M	18b (I)
1017 $^{+}$F	1045 F	1026 M	1024 F	18b (II)
992 tf				5 A"
976 M	975 M	974 f	972 tf	17b (I) A"
932 f	932 f	915 tf	918 f	d A'
898 f	898 tf	895 tf	894 f	d' A'
883 F	880 M	878 M	886 F	11 (II) A"
837 F	836 F	834 M	839 F	10b (I) et (II) A"
812 M	813 f	812 M	812 M	11 (I) A"
782 TF	584 M			δ OH/δ OD A"
		789 M	785 f	d' A'
760 ép 735 F (3)	738 TF (3)	752 f 738 M (3)	765 f 745 M (3)	4 A" 16b (I) A"
709 TF (3)	707 TF (3)	710 TF (3)	709 TF (3)	16b (II) A"
690 f	688 f	690 tf	692 f	16a A"
665 M	664 M	671 f	672 M	d A'
656 M	656 M	660 M	662 M	c' A'
611 f	609 f	620 M	626 M	c' A'
556 550 M (3)	553 f 542 M (3)	566 M (3)	594 565 f (3)	δ E A"
500 f	491 tf	492 M	514 tf	c' A'
480 tf	480 tf		495 tf	c A'

Légendes voir Tableau I.3.

Bandes non attribuées Na-1-O-AQ : 1651 , 1643 , 1230 , 1220 cm^{-1}

$Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$: 1238 cm^{-1}

Tableau III-5 Attribution des spectres infrarouges et Raman dans la région 4000-500cm^{-1} de l'anthraquinone -diolate 1,4 de magnésium, des spectres infrarouges du Na_2-1,4-O_2-AQ et la comparaison avec la 1,4-dihydroxy- et la 1,4 -dideutéroxyanthraquinone

1,4-$(OH)_2$-AQ	1,4-$(OD)_2$-AQ	Na_2(1,4-O_2-AQ)	$\vert Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\vert_n$		Attributions
			IR	R	
3070 tf	3070 tf	3065 tf	3070 tf		CH (I)
3062 tf	3060 tf				
3030 tf	3032 tf		3040 tf		CH (II)
2990 f	2290 M				ν OH/OD A_1, B_2
1638 ép	1636 M	1616 M	1620 M		ν C = O'a A_1
1632 TF	1629 TF	1585 TF	1554 TF		ν C = O a B_2
			1545 ép	1545 m	ν C = O a A_1
1592 TF	1594 TF	1585 TF	1588 F		8b (I) B_2
1575 M	1575 M				8a (I) A_1
1554$^+$ f	1559 F		1554 TF		8b (II) B_2
1530 f		1518 f	1497 M		8a (II) A_1
1480 tf	1480 ép	1471 M	1480 ép	1478 m	19b (I) A_1
1463 ép	1462 M	1458 M	1461 M		19b (II) A_1
1454 TF	1454 F	1458 M	1426 ?		
1450$^+$ TF					19a (I) B_2
1424 f	1435 F	1421 M	1426 TF		19a (II) B_2
1394 F	1391 F	1391 ép F	1406 TF		ν C - O B_2
1360 F	1355 M	1366 F	1374 M	1374 m	ν C - O A_1
1333 M	1329 M	1345 M	1330 tf	1320 m	14 (I) et (II) A_1
1315 M	1312 ép f	1319 f	1311 M		
1298$^+$ M	1298 F	1278 F	1300 M		3 (I) B_2
1284$^+$ f	1280 F		1286 M		3 (II) B_2
1256 TF	1261 F	1250 ép F 1235 F	1250 TF	1253 TF	e A_1
1228 TF 1216 TF	1012 TF				δ OH/δ OD A_1 et B_2

1205 tf			1205 tf		e' B_2
1190 f	1190 tf	1180 tf	1190 tf		e' B_2
1172 f	1179 f	1159 M	1160 F	1163 m	e A_1
1154 F	1152 M	1140 M	1143 M	1140 f	15 (I) A_1
1100 f	1100 f	1100 f	1104 M		9b (I) B_2
1070^+ M	1083 tf	1071 M	1089 f	1085 m	15 (II) A_1
1028 M	1033 M	1029 M	1034 M	1040 f	18b (I) A_1
980 f	982 f				5 A_2
967^+ F	967 f	970 M	977 TF		17b (I) B_1
900 f				900 tf	d A_1
877 M	879 M	908 M	910 M		11 (II) B_1
840 f	835 M	845 ép		860 m	10b (II) A_2
811 F	806 M	836 M	848 M		11 (I)
800 TF	600 M				OH/ OD B_1, A_2
		788 M	798 f		d' B_2
756 f	756 tf	765 M ?	775 756 tf		4 A_2
729 F(3)	733 F (3)	722 F (3)	723 F (3)		16b (II) B_1
700 F(3)	698 F (3)				16b (I) B_1
665 tf	665 tf	666 f	664 f	670 m	d A_1
654 f	654 tf	654 tf	ép tf		c' B_2
606 f	606 ép M		608 tf	600 f	c A_1
580 F(3)	567 F (3)	588 f (3)	592 tf (3)		γ (E) B_1
500 F	486 M				δ C - O A_1
		510 f	500 tf	500 tf	c' B_2
480 ép			(476 M)	480 ép	c A_1

Légendes voir Tableau I.3.

ν C = O' - ν C = O de bout de chaîne.

Bandes non attribuées : Na_2-1,4-O_2AQ : 699 cm^{-1}

$\left|\text{Mg (1,4-}O_2\text{-AQ)}\right|_n$: 1 608 cm^{-1}

$Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$			ν/ν'	$\vert Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\vert_n$				ν/ν'	Attribution
^{24}Mg IR		^{26}Mg		^{24}Mg IR		^{26}Mg			
458,5	f	456 f	1,005	451,5 M		446,5 M		1,011	δ CO + ν MgO
				476 F		476 F		0	ν Mg-O sym. ?
451	M	448,5 M	1,006	476,5 M		472 M		1,009	ν Mg-O
408,5	M	406 M	1,006	421,5 f		417,5 f		1,011	δ CO + ν MgO
390	ép	390 f							δ C = O libre
352,5	M	350,5 M	1,006	376 f		371,5 f		1,012 1,029	ν Mg-O
330,5	M	326,5 M	1,012	344,5 M		335 M		1,028	ν Mg-O
323	f	321 f	1,006 ?	331,5 M		327,5 M		1,012 ?	δ CC

Tableau III-6 Attribution des spectres infrarouges du $^{24}Mg/^{26}Mg$ $(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ et des spectres infrarouges et Raman du $\vert^{24}Mg/^{26}Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\vert_n$ dans la région de vibrations Mg-O

CHAPITRE III

STRUCTURE ELECTRONIQUE DU CYCLE CHELATE

La figure III.2 montre que le cycle chelaté, formé par la complexation du cation divalent peut avoir deux structures électroniques extrêmes. On peut envisager / 9 /, d'une part, que la liaison double du groupement C = O et la liaison simple du groupement C - O conservent leurs caractères respectifs et par conséquent la distribution électronique dans le cycle chelaté sera disymétrique (figure III.2.A). D'autre part, on peut penser à une structure où la distribution électronique serait symétrique et où les liaisons des groupements C = O et C - O perdraient leurs caractères de liaisons doubles et simples (figure III.2.B).

Ceci montre l'importance d'études des spectres vibrationnels dans la région de vibrations de ces groupements et des spectres de transitions électroniques.

A - Etude des spectres infrarouges

L'examen des spectres du $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ dans la région des vibrations ν C = O et ν C - O, montre un très faible déplacement de ces bandes par rapport à ceux de la 1-OH-AQ. La bande ν C = O chelatée du complexe magnésié apparaît à 1 634 cm^{-1} alors que la bande ν C = O associée de la 1-OH-AQ se trouve à 1 638 cm^{-1}.

La bande de vibrations ν C - O située à 1 362 cm^{-1} dans le spectre de la 1-OH-AQ est également peu perturbée en fréquence et se trouve à 1 364 cm^{-1} dans celui de la $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$.

Parallèlement on observe que la bande ν C = O libre est déplacée dans le complexe à 1 676 cm^{-1} par rapport à celle de la 1-OH-AQ à 1 671 cm^{-1}.

Le faible déplacement des bandes ν C = O chelatée et ν C - O du complexe montre, à notre avis, une rétention, même partielle, de caractère des liaisons double C = O et simple C - O dans le cycle chelaté dont la structure peut être représentée par la figure III.2.A. Ce résultat concorde bien avec les hypothèses précédentes / 7 , 9 /. Le déplacement vers les plus hautes fréquences de la bande ν C=O libre (de 1 671 à 1 676 cm^{-1}) montre que ce groupement a accru son caractère de liaison double.

Nous pensons, à partir de ce résultat, que la conservation de liaisons doubles et simples dans ce cycle chelaté n'est donc pas totale.

Le cas du $\left| Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ se présente différemment car on observe des déplacements importants des bandes de vibrations ν C = O et ν C - O. Ainsi la bande de vibrations ν C = O chelatée du complexe située à 1 554 cm^{-1} se trouve abaissée en fréquence par rapport à la bande ν C = O associée de la $1,4\text{-}(OH)_2$-AQ à 1 631 cm^{-1}. Par contre, les bandes ν C - O subissent un effet contraire ; elles sont déplacées vers les plus hautes fréquences, à 1 374 et 1 406 cm^{-1}, dans le complexe par rapport aux bandes ν C - O de la $1,4\text{-}(OH)_2$-AQ qui se trouvent à 1 360 et 1 394 cm^{-1} respectivement.

On observe donc que la liaison C = O perd son caractère de liaison double, alors que la liaison C - O simple acquiert ce caractère, ce qui montre que

la distribution électronique dans les cycles chelatés du $\left| Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ doit être relativement symétrique et corresponde au schéma présenté sur la figure III.2.B.

Ces structures du cycle chelaté ne sont pas propres aux complexes magnésiés car on les observe également dans des anthraquinone-olates de sodium.

Comme le montre la figure III.10 et le Tableau III.4, la bande de vibrations ν C = O du Na 1-O-AQ se trouve à 1 630 cm^{-1} et la bande de vibrations ν C - O à 1 385 cm^{-1}. Par contre, dans le cas du $Na_2(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)$ (figure III.11 et le tableau III.5) la bande de vibration ν C = O est abaissée à 1 585 cm^{-1} et les bandes de vibrations ν C - O montent en fréquence vers 1 391 cm^{-1}.

De plus, on observe (Tableau III.6) les bandes de vibrations magnésium-oxygène du $\left| Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ déplacées vers les plus hautes fréquences d'environ 25 - 10 cm^{-1} par rapport à celles de la $Mg\ (1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ ce qui montre l'effet de la structure électronique du cycle chelaté sur les liaisons Mg-O et leur participation dans la distribution des électrons π du cycle chelaté.

B - Spectres d'absorption électronique

L'anthraquinone et ses dérivés hydroxylés présentent dans la région 500 - 400 nm les bandes d'absorption dues aux transitions électroniques $\pi - \pi^*$ / 11 , 12 /.

Les spectres d'absorption de la 1-OH-AQ à l'état solide montrent une bande à 405 nm qui présente un déplacement bathochrome à 507 nm dans le cas du Na (1-O-AQ) et encore plus marqué dans le $Mg\ (1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ à 520 nm (figure III.A.C).

Dans les spectres d'absorption du Na_2 (1,4-O_2-AQ) et du $\left|\text{Mg (1,4-O}_2\text{-AQ)}\right|_n$ on observe toujours deux bandes qui présentent un déplacement bathochrome respectivement à 600 , 575 nm et 624 , 575 nm alors que les bandes du 1,4-$(OH)_2$-AQ se trouvent dans une enveloppe large centrée vers 485 nm (figures III.4.B.D.).

Ces résultats montrent l'existence des perturbations électroniques dans les coordinats des sels et des complexes des hydroxyanthraquinones. Cet effet semble être plus marqué dans le cas du $\left|\text{Mg (1,4-O}_2\text{-AQ)}\right|_n$ ce qui est en accord avec nos résultats précédents, formulés à partir des spectres infrarouges.

CHAPITRE IV

STRUCTURE MOLECULAIRE DES ANTHRAQUINONE-OLATES DE MAGNESIUM

A - Coordinance du magnésium

Avant d'aborder la discussion sur les structures moléculaires possibles des anthraquinone-olates de magnésium, il est nécessaire de connaître le nombre de liaisons magnésium-oxygène existant dans ces complexes, c'est-à-dire la coordinance du magnésium.

L'ensemble des données expérimentales de l'analyse chimique élémentaire (Tableau III.1) et de la détermination de la masse moléculaire (Tableau III.2) du complexe $Mg\,(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ nous amène à considérer que le magnésium est lié avec deux groupements quinoniques ; sa coordinance serait alors de 4.

Il faut cependant signaler que pour l'acétylacétonate de nickel qui existe sous forme de trimère en solide, GRADDON et coll. / 13 / observe, en solution dans la pyridine, un équilibre entre le trimère et le monomère du type :

$$\left| Ni\,(acac)_2 \right|_3 + 3\,Py \rightleftharpoons 3\,Ni\,(acac)_2\,.\,Py$$

L'apparition du monomère est alors observée dans les spectres d'absorption électronique comme un déplacement hypsochrome de la bande du trimère.

Comme le montre la figure III.4 B et D, nous n'observons pas d'apparition des bandes nouvelles dans les spectres des anthraquinone-olates de magnésium en solution dans la pyridine (courbes c) par rapport à ceux des complexes à l'état solide (courbes a).

Nous pensons alors que la stoechiométrie, de ces complexes et en particulier du $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$, est la même à l'état solide qu'en solution dans la pyridine contrairement au cas de l'acétylacétonate de nickel.

En outre, comme la préparation des anthraquinone-olates de magnésium a été effectuée en présence du méthanol en quantité importante et d'eau en quantité faible (voir "Conditions Expérimentales"), on peut penser que ces molécules polaires pourraient s'associer au magnésium et provoquer l'augmentation de sa coordinance de 4 à 5 ou 6. Mais nous n'observons pas, sur les spectres infrarouges de ces complexes dans la région 4 000 - 2 000 cm^{-1} (figure III.5), même sous forte épaisseur, des bandes qui pourraient être dues à des vibrations de valence ν OH associées de l'eau ou du méthanol. JAWORSKA et coll. / 7 / qui avait étudié le complexe hydraté $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2 . 2H_2O$ remarque une bande de très forte intensité à 3 542 cm^{-1} de la vibration ν OH, ce que nous n'observons pas. D'autre part ces auteurs affirment que l'association des molécules d'eau ne s'effectue pas sur le magnésium mais probablement sur le carbonyl libre / 7 /.

Nous pouvons donc écarter la possibilité d'existence d'une coordinance de magnésium de 5 ou 6 et affirmer que cet atome est tétracoordonné dans ses complexes avec des hydroxyanthraquinones.

B - Considérations théoriques

La théorie des répulsions des paires d'électrons des couches de valence

On peut essayer de prévoir la structure moléculaire, des complexes magnésiés des hydroxyanthraquinones, par la voie théorique en application des théories existantes.

Malheureusement la théorie du champ des coordinats / 14 / qui fait intervenir les interactions des électrons " d ", ne peut pas être appliquée du fait que le magnésium ne possède pas d'électrons " d ".

Par contre, la théorie des répulsions des paires d'électrons des couches de valence de GILLESPIE / 15 / permet une prévision de la géométrie de la molécule directement à partir de l'arrangement des paires électroniques dans la couche de valence de l'atome ou de l'ion central.

Sur la base du principe d'exclusion de Pauli on admet que l'arrangement le plus probable d'un ensemble des paires électroniques de la couche de valence est celui qui porte au maximum la distance entre ces paires d'électrons. L'atome où l'ion central A peut alors posséder sur sa couche de valence des paires d'électrons provenant des liaisons avec le coordinat X ou des paires électroniques libres E. Cette distinction entre les paires d'électrons liants et libres est important, pour la géométrie de la molécule, car elles n'occupent pas le même espace dans la couche de valence. En effet, une paire électronique liante qui est soumise à l'influence de deux noyaux positifs occupe un espace plus petit qu'une paire non liante soumise à l'influence d'un seul noyau.

A partir de ces considérations GILLESPIE / 16 / a proposé des structures possibles des molécules contenant jusqu'à 6 paires d'électrons sur la couche de valence (Tableau III.7).

C - Configuration des anthraquinone-olates de magnésium

On remarque que la théorie de GILLESPIE présentée dans le paragraphe précédent n'est applicable que pour de petites molécules car elle ne tient pas compte, par exemple, de contraintes sphériques présentes dans les cas des coordinats importants.

Pour cette raison nous pouvons envisager trois structures possibles autour du magnésium tétracoordonné dans les anthraquinone-olates de magnésium : plane,

Tableau III-7 Prévision de la forme des molécules contenant jusqu'à 6 paires d'électrons (d'après réf. 16)

Nombre de paires d'électrons	Arrangements	Nombre de paires libres	Type de molécules	Formes des molécules	Exemples
2	Linéaire	0	AX_2	Linéaire	$BeCl_2$
3	Triangle équilatéral	0	AX_3	Triangle équilatéral	BF_3
		1	AX_2E	Forme V	$SNCl_2$
4	Tétraèdre	0	AX_4	Tétraèdre	CCl_4
		1	AX_3E	Pyramide trigonale	NF_3
		2	AX_2E_2	Forme V	H_2O
5	Bipyramide trigonale	0	AX_5	Bipyramide trigonale	PCl_5
		1	AX_4E	Disphénoïde	SF_4
		2	AX_3E_2	Forme T	ClF_3
		3	AX_2E_3	Linéaire	XeF_2
6	Octaèdre	0	AX_6	Octaèdre	SF_6
		1	AX_5E	Pyramide à base carrée	IF_5
		2	AX_4E_2	Carré	XeF_4

disphénoïde (plane déformée) ou tétraédrique, bien qu'il n'y ait pas de paire d'électrons libres sur le magnésium.

Nous discuterons maintenant les diverses structures possibles des complexes magnésiés en fonction des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et Raman.

On observe surtout l'existence, dans le spectre Raman du complexe magnésie (figure III.12.b), une bande de vibrations magnésium-oxygène sensible à l'effet isotopique ^{24}Mg / ^{26}Mg, ce qui montre l'absence du centre d'inversion sur le métal central dans ce composé. Cette conclusion nous permet d'écarter l'hypothèse d'une structure plane du complexe, car dans le cas de cette structure (+) il existe un centre d'inversion situé sur le magnésium ; de plus dans cette structure la position du magnésium serait favorable à une complexation supplémentaire avec des molécules donneurs d'électrons telles que l'eau ou le méthanol, présente pendant la préparation des composés chelatés et conduirait à une augmentation de la coordination du magnésium de 4 à 5 ou 6. Or, comme nous l'avons montré précédemment à partir des spectres d'infrarouges (paragraphe A), la coordinance de magnésium dans ses complexes avec des hydroxyanthraquinones est seulement de 4 et nous n'observons pas de présence de molécules d'eau ou de méthanol associées dans ces composés. Par contre on remarque que les autres structures, celle du type disphénoïde ou tétraédrique, ne sont pas centro-symétriques. Mais dans une configuration du type disphénoïde le magnésium devrait se trouver fortement déplacé hors du plan des coordinats, ce qui faciliterait également sa complexation avec l'eau ou le méthanol.

Ceci nous permet d'écarter aussi la possibilité d'une structure du type disphénoïde des complexes chelatés et nous pensons que la structure tétraédrique serait la plus probable.

(+) On peut, en effet, envisager deux types de structures planes : cis et trans / 9 / mais dans ces deux cas l'environnement des oxygènes autour du magnésium reste de la même symétrie.

Il faut noter de plus qu'une configuration tétraédrique est énergétiquement la plus favorable pour un arrangement de 4 paires électroniques du complexe du type AX_4 / 17 / et nos conclusions à partir des résultats expérimentaux corroborent bien des prévisions théoriques.

CHAPITRE V

NATURE DES LIAISONS Mg-O

Une des questions importantes que nous nous sommes posés était de savoir quelle est la nature des liaisons magnésium-oxygène dans des composés étudiés tels que l'acétylacétonate de magnésium et les anthraquinone-olates de magnésium.

A - Etude des spectres Raman

La spectroscopie de diffusion permet de différencier, dans certaines mesures, entre les liaisons ionique et covalente dans une molécule.

En s'appuyant sur la formule empirique de détermination de la polarisabilité moléculaire (α_{emp}) pour une molécule XY_4

$$\alpha_{emp} = Cp\,(Z_x + Z_y)$$

où Z_x , Z_y sont des nombres atomiques de la molécule, C constante proportionnelle et p pourcentage de caractère covalent de la liaison X-Y ; on démontre que dans le cas d'une liaison purement ionique on ne doit pas observer de bandes Raman / 18 /.

On remarque cependant que cette formule ne tient pas compte de l'effet des distances interatomiques sur la polarisabilité moléculaire alors que dans le cas

des ions la polarisation mutuelle d'un ensemble d'ions doit certainement dépendre des distances interioniques. Pour cette raison on peut, en effet, observer les bandes Raman mais elles sont invariablement de très faible intensité / 18 /.

Comme nous l'avons montré précédemment, on observe dans le spectre Raman les bandes de vibrations Mg-O à 417 et 346 cm^{-1} de l'acétylacétonate de magnésium et à 476 et 385 cm^{-1} de l'anthraquinone-olate de magnésium. De plus, dans ces deux cas, ces bandes sont d'une intensité relative importante.

Ceci nous amène à considérer que les liaisons Mg-O dans ces complexes ne sont pas purement ioniques et qu'elles doivent présenter un caractère covalent non négligeable.

B - Estimation de distribution des charges sur le magnésium dans des anthraquinone-olates et l'acétylacétonate de magnésium

La conclusion présentée dans le paragraphe précédent est d'un caractère purement qualitatif et il serait important de pouvoir définir qualitativement la covalence des liaisons Mg-O.

Malheureusement il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux concernant des calculs des orbitales moléculaires des complexes magnésiés. Seul le travail de SCHUSTER / 21 / présente les calculs des orbitales moléculaires (CNDO/2) du complexe dialdéhyde malonique-béryllium (+).

En l'absence de données théoriques nous avons procédé à une évaluation approximative des distributions des charges dans des complexes étudiés à partir d'un modèle proposé par SANDERSON sur la base d'égalisation des électronégativités / 22 /.

(+) Ce complexe est tout à fait comparable au $Be(acac)_2$ car il est de même structure tétraédrique et les liaisons Be-O sont de même longueur / 21 /.

L'électronégativité d'une molécule, qu'on peut présenter comme un agrégat d'atomes, peut être considérée comme une moyenne géométrique des électronégativités de tous les atomes avant la combinaison.

La charge partielle (σ_A) sur un atome A peut alors être calculée à partir de la formule :

$$\sigma_A = \frac{(S_m - S_A)}{2{,}08\ \sqrt{S'}_A}$$

où

S_A désigne l'électronégativité de l'atome A

S_m électronégativité de la molécule

$2{,}08\ \sqrt{S'}_A = \dfrac{S_A - S_i^{n+}}{n}$ S_i^{n+} électronégativité de l'ion A^{n+}

Comme le remarque SANDERSON / 22 / ce modèle est très approximatif car l'électronégativité n'est pas définie d'une façon précise donc son évaluation numérique ne peut pas être rigoureuse ; de plus, ce modèle ne tient pas compte non plus des effets intermoléculaires, principalement à l'état solide, provoquant des changements notables des sphères électroniques.

Sur le Tableau III.8 sont présentées nos estimations des distributions des charges sur le magnésium dans les complexes $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$, $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ et $\left| Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ (+). De plus, est présentée une estimation de la distribution

---

(+) Les valeurs de σ_A que nous avons calculées à partir du modèle de SANDERSON doivent être considérées comme une limite supérieure du fait qu'elles concernent le magnésium ne présentant que deux liaisons alors que dans les complexes que nous étudions il est tétra- ou hexacoordonné.

des charges sur le béryllium dans le complexe dialdéhyde malonique-béryllium, dont la comparaison avec les résultats des calculs des orbitales moléculaires montre une assez bonne concordance du modèle de SANDERSON avec la valeur calculée.

Comme le montre le Tableau III.8 les liaisons magnésium-oxygène présentent un caractère covalent important qui peut être estimé, dans l'acétyl-acétonate de magnésium et les anthraquinone-olates de magnésium à environ 60 %.

Tableau III-8 Estimation de distributions des charges sur l'atome central des complexes et la comparaison avec la littérature.

Composé	S_A (+)	S_m	σ_E
$\left\|Mg(acac)_2\right\|_3$	1,56	3,72	+ 0,81
$Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$	1,56	3,80	+ 0,84
$\left\|Mg(1,4\text{-}O_2)AQ)\right\|_n^{(++)}$	1,56	3,79	+ 0,84
$Be(C_3H_3O_2)_2$	1,91	3,83	+ 0,66
$Be(C_3H_3O_2)_2^{(+++)}$			+ 0,392

\+ Valeurs S_A de la réf. / 22 /

++ Calculé pour n = 2

+++ Réf. / 21 /

CONCLUSION

L'étude, par spectroscopie infrarouge, des complexes anthraquinone-olates de magnésium et la comparaison avec les spectres des hydroxy- et deutéroxy-anthraquinones non complexées nous ont permis d'attribuer leurs spectres infrarouges. La comparaison des spectres des complexes chelatés avec ceux des deutéroxy-anthraquinones a permis, de plus, des nouvelles attributions. Sur la base des attributions des bandes de vibrations $\nu C=O$ et $\nu C-O$ nous avons pu déterminer la structure électronique du cycle chelaté du $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ présentant une rétention des liaisons du coordinat et celle du $\left| Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ avec une résonance des électrons dans ce cycle confirmées par l'étude, en spectroscopie infrarouge et d'absorption, des spectres des anthraquinone-olates de sodium.

D'autre part, l'étude en spectroscopie infrarouge et de diffusion Raman de la substitution isotopique $^{24}Mg / ^{26}Mg$ nous a permis d'attribuer les vibrations magnésium-oxygène et d'envisager une structure tétraédrique autour du magnésium tétracoordonné dans des anthraquinone-olates.

De plus, l'existence dans le spectre de diffusion Raman d'au moins une bande de vibrations magnésium-oxygène montre une covalence non négligeable de ces liaisons. En absence des calculs des orbitales moléculaires, nous avons estimé, à partir du modèle simple de SANDERSON, le degré de covalence des liaisons magnésium-oxygène des anthraquinone-olates et acétylacétonate de magnésium à environ 60 %.

BIBLIOGRAPHIE III

1 - T. SAKAGUSHI
Pharm. Bull., 3, 170 (1955).

2 - M. ISHIDATE, T. SAKAGUSHI
Pharm. Bull., 3, 147 (1955).

3 - H. GILET
C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 266, 683 (1963).

4 - A.T. PILIPENKO, L.I. SAURANSKII, E.G. SKOROKHOD, E.A. VOLKOVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 190, 607 (1970).

5 - R. SUEMITSU
Agr. Biol. Chem., 27, 1 (1962).

6 - M. KIDO, W.C. FERNELIUS, G.G. HAAS jr.
Anal. Chim. Acta, 23, 116 (1960).

7 - Z. JAWORSKA, T. URBANSKI
Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim., 27, 579 (1969).

8 - Z. JAWORSKA, C.I. JOSE, T. URBANSKI
Spectrochim. Acta, 30 A, 1161 (1974).

9 - R. WALKER
Spectrochim. Acta, 27 A, 1785 (1971).

10 - G. HERZBERG
"Molecular Spectra and Molecular Structure".
Van Nostrand Co, New York, 1960, Vol. II, p. 227.

11 - Z. YOSHIDA, F. TAKABAYASHI
Tetrahedron, 24, 933 (1968).

12 - A.T. PILIPENKO, L.S. SAVRANSKII
Opt. Spectr., 28, 434 (1970).

13 - O.P. GRADDON, E.C. WATTON
Nature, 190, 906 (1961).

14 - F.A. COTTON
"Applications de la théorie des groupes à la chimie"
Dunod Ed., Paris 1968, p. 184.

15 - R.J. GILLESPIE
"Molecular Geometry".
Van Nostrand Reinhold Co, London, 1972.

16 - R.J. GILLESPIE
Actualité Chimique, 4, 27 (1973).

17 - R.J. GILLESPIE
J. Chem. Ed., 40, 295 (1963).

18 - R.E. HESTER
dans "Raman Spectroscopy"
Ed. H.A. Szymanski Plenum Press, New York, 1967, p. 101.

19 - P. SCHUSTER
Chem. Phys. Lett., 3, 433 (1969).

20 - R.T. SANDERSON
"Chemical Periodicity".
Reinhold Ed., New York, 1960, p. 37.

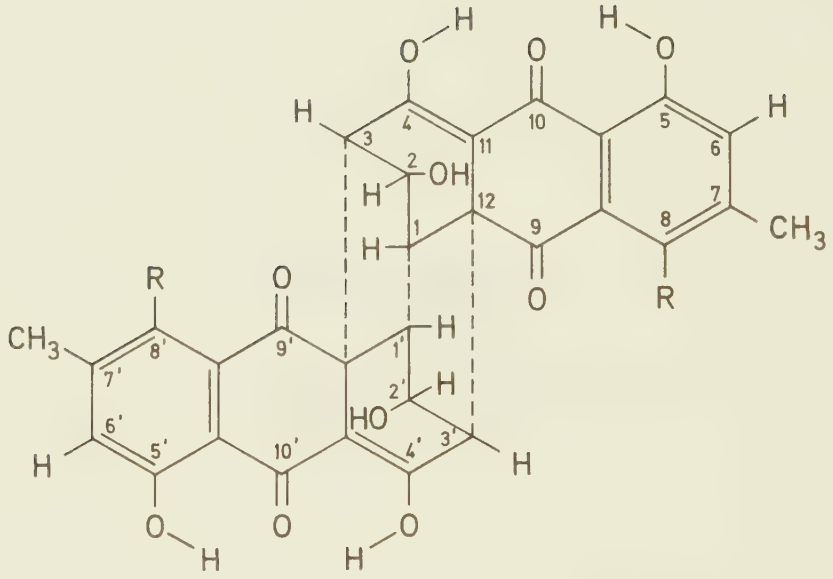
QUATRIEME PARTIE

APPLICATION A L'ETUDE, PAR SPECTROMETRIE VIBRATIONNELLE, DES MOLECULES D'INTERET BIOLOGIQUE ;

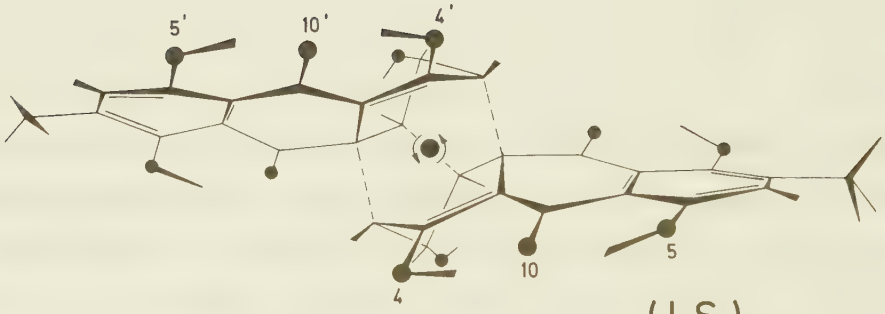
LA LUTEOSKYRINE ET LA RUGULOSINE

INTRODUCTION

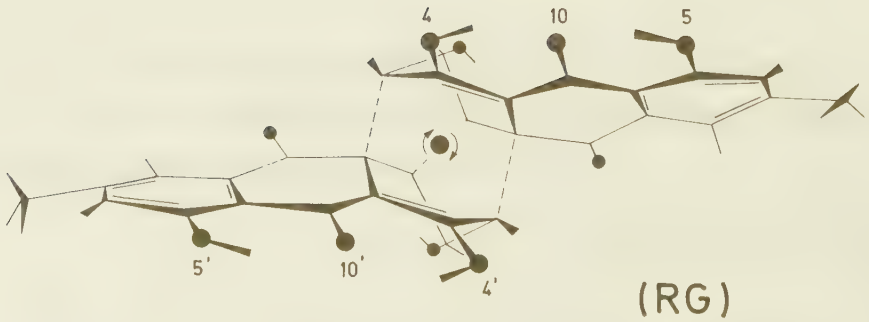
Dans cette partie nous présentons, après une étude bibliographique concernant la structure de la lutéoskyrine, ses effets toxiques et le mécanisme de la complexation à travers un complexe magnésié avec l'ADN, quelques résultats d'études par spectroscopie infrarouge de la lutéoskyrine et la rugulosine ainsi que leurs dérivés deutérés. A partir de ces résultats et en comparaison avec les spectres des hydroxy- et deutéroxyanthraquinones, nous proposerons quelques attributions des spectres infrarouges de ces molécules biologiques.



LS : R = OH
RG : R = H



(LS)



(RG)

Fig. IV-1 Structure et conformation de la lutéoskyrine (Ls) et la rugulosine (Rg)

diffraction des rayons X, d'un composé analogue. La dibromodéhydrotétrahydrorugulosine / 9 /. Par la suite cette structure a été confirmée par différentes méthodes physico-chimiques telles que la RMN / 10 , 11 / et la spectroscopie d'absorption U.V. et visible / 12 /.

B - Mécanisme d'action biologique de la lutéoskyrine, rôle du magnésium

MOUTON et coll. / 13 / ont établi que l'action biologique de la lutéoskyrine est plus probablement due à un mécanisme antiréparateur par suite du blocage des sites d'ADN résultant d'une association Ls - Mg^{2+} - ADN.

L'importance du complexe lutéoskyrine - magnésium a été mise en évidence par UENO et coll. / 14 / qui ont démontré, par spectroscopie U.V. - visible, que l'association de la lutéoskyrine avec l'ADN s'effectue uniquement en présence de l'ion Mg^{2+}.

Une étude approfondie par spectroscopie U.V.-visible, RMN et dichroïsme circulaire a permis de mettre en évidence un complexe lutéoskyrine - magnésium du type polychélate Ls - $(Ls-Mg)_n$ - Mg / 15 /. Le modèle ainsi proposé relève d'une structure ordonnée en hélice droite. Le complexe du type polychélate rugulosine - magnésium Rg - $(Rg-Mg)_n$ - Mg possède alors une structure d'hélice gauche / 15 /.

On trouvera un très large exposé des travaux originaux en spectroscopie U.V. - visible et RMN concernant la lutéoskyrine et la rugulosine, leurs complexes avec le magnésium ainsi que leurs effets biologiques dans les références / 15 / et / 16 /.

C - Spectres infrarouges de la lutéoskyrine et la rugulosine

L'étude, par spectroscopie infrarouge, est, en effet, peu abondante du fait probablement de la complexité de telles molécules (+).

(+) En admettant une symétrie C_2 (figure IV.1) la molécule de la lutéoskyrine possède alors 186 vibrations fondamentales (62 A + 124 B) toutes actives en infrarouge et Raman.

SHIBATA et coll. / 3 / ont étudié les spectres infrarouges de la lutéoskyrine et la rugulosine dans la région des bandes de vibrations ν OH et ν C = O et ont attribué les bandes des groupements OH quinoniques (en position 44' , 55' et 88') et alcooliques (en position 22') ainsi que celles des vibrations ν C = O libre et associée pour la rugulosine et associée pour la lutéoskyrine.

L'attribution des bandes ν OH alcooliques a été confirmée par l'étude de l'effet du solvant sur ces bandes / 15 /.

De plus, la fréquence élevée de la bande de vibrations ν C = O libre de la rugulosine par rapport aux hydroxyanthraquinones montre le caractère cétonique accru de cette vibration / 17 /.

CHAPITRE II

ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DE LA LUTEOSKYRINE ET LA RUGULOSINE ET DE LEURS DERIVES DEUTERES

Sur la figure IV.2 sont présentés les spectres infrarouges dans la région 4 000 - 200 cm^{-1} de la rugulosine (Rg - h_6), la lutéoskyrine (Ls - h_8) et leurs dérivés deutérés Rg - $OD_{2,2',4,4',5,5'}$ (Rg - d_6) et Ls - $OD_{2,2',4,4',5,5',8,8'}$ (Ls - d_8) à l'état solide.

Le Tableau IV.1 résume les fréquences des bandes des groupements OH observées ainsi que les attributions proposées en comparaison avec les spectres des hydroxy- et deutéroxyanthraquinones.

A - Attribution des bandes de vibrations des groupements COH (D) / 18 /

Comme le montre la figure IV.1 dans le cas de la lutéoskyrine et la rugulosine, on s'attend à observer deux types de bandes de vibrations des groupements COH (D) sensibles à la deuréation : d'une part, celles de la partie quinonique (OH en position 4,4',5,5',8,8') toutes associées par la liaison hydrogène intermoléculaire avec les carbonyles et, d'autre part, celles des OH alcooliques en position 2,2' non associées.

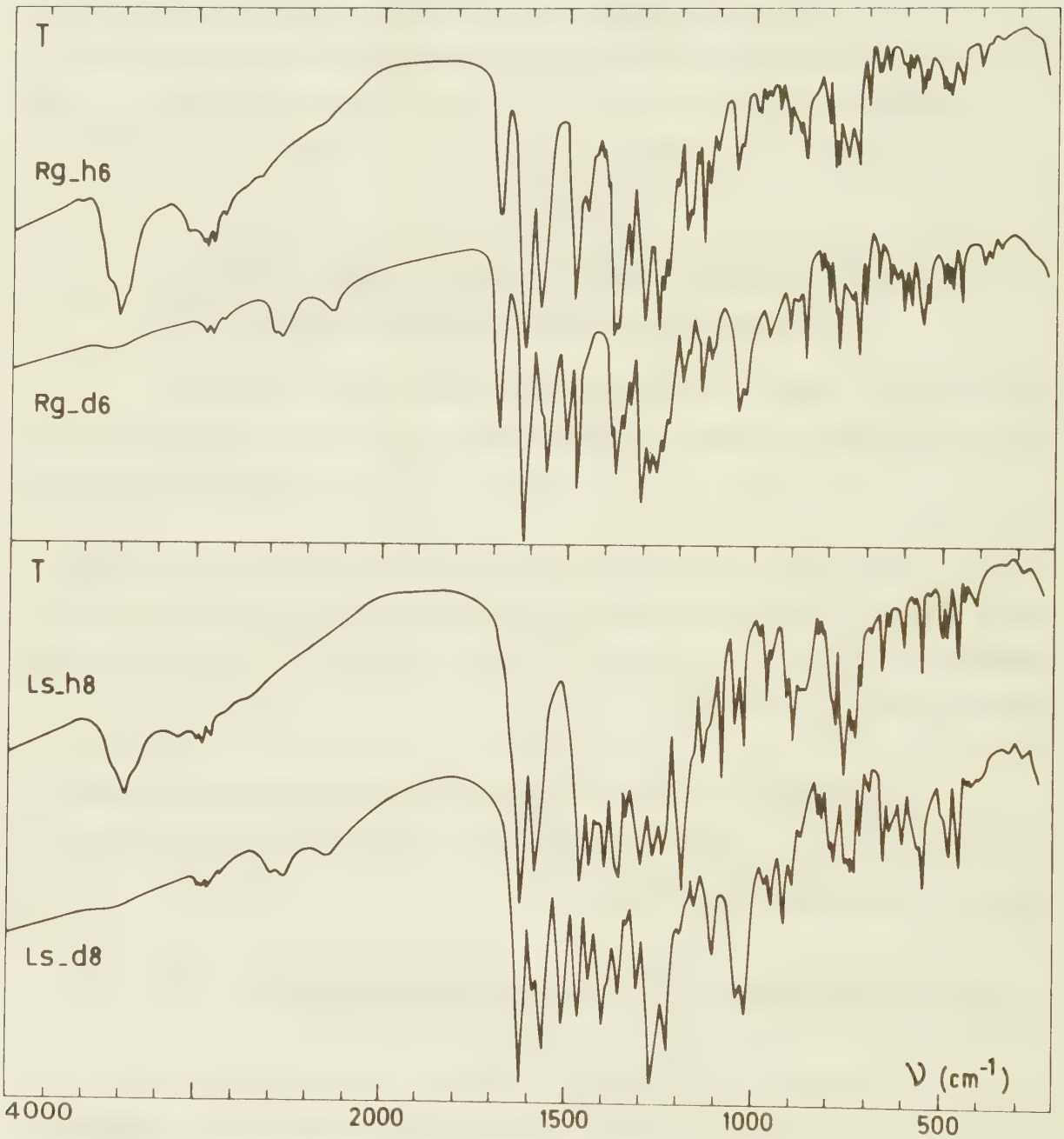


Fig. IV-2 Spectres infrarouges de la rugulosine, de la lutéoskyrine et leurs dérivés deutéroxy- à l'état solide dans le voltalef et le nujol à 77 K

Dans la région 4 000 - 2 000 cm^{-1} la deutération des groupements OH provoque la disparition d'une bande intense de la rugulosine à 3 420 cm^{-1} et d'un massif large et peu intense centre vers 3 000 cm^{-1} et l'apparition des deux nouvelles bandes vers les plus basses fréquences à 2 545 et 2 280 cm^{-1} (figure IV.2 - Rg - h_6 , Rg - d_6) avec un déplacement isotopique des fréquences respectivement de 1,34 et 1,32.

Dans le cas de la lutéoskyrine, on observe, lors de la deutération, la disparition de la bande à 3 380 et du massif vers 3 000 cm^{-1} et l'apparition des nouvelles bandes à 2 520 et 2 290 cm^{-1} (figure IV.2 - Ls - h_8 , Ls - d_8) dont le rapport isotopique des fréquences est respectivement de 1,34 et 1,31.

Nous pouvons donc, sans aucun doute, attribuer ces bandes à des vibrations ν OH et ν OD de ces deux composés.

La comparaison avec les spectres des hydroxy- et deutéroxyanthraquinones (Première Partie) montre que les bandes larges et peu intenses de la Rg et la Ls à 3 000 cm^{-1} et de leurs dérivés deutérés respectivement à 2 280 et 2 290 cm^{-1} peuvent être attribués aux vibrations ν OH/D associées par la liaison hydrogène intramoléculaire.

Les bandes intenses de la rugulosine à 3 420 cm^{-1} et de la lutéoskyrine à 3 380 cm^{-1} peutvent être alors attribuées aux vibrations ν OH en position 2,2'. Cette attribution est, de plus, confirmée par l'étude de l'effet du solvant. Comme le montre le Tableau IV.2 dans le solvant neutre tel que le CCl_4 la bande ν $OH_{2,2'}$ libre se troue à 3 620 cm^{-1} et elle se déplace vers les plus basses fréquences dans les cas des associations avec des solvants accepteurs de protons comme THF ou DMSO où elle se trouve respectivement à 3 360 et 3 220 cm^{-1}.

Dans les spectres de ces composés à l'état solide on observe - Tableau IV.1 - que la bande ν $OH_{2,2'}$ est déplacée par rapport à la solution dans le CCl_4 vers les plus basses fréquences de 200 cm^{-1} pour la lutéoskyrine et 240 cm^{-1} pour la rugulosine qui montre l'existence des liaisons hydrogènes intermoléculaires entre ces molécules.

Dans la région en dessous de 1 600 cm^{-1} la deutération provoque des changements importants des intensités relatives des bandes observées (figure IV.2). Les fréquences des bandes de composés hydrogénés diminuant fortement d'intensité et celles apparaissant dans les spectres de leurs dérivés deutérés sont présentés dans le Tableau IV.2 . La comparaison avec les attributions des bandes de vibrations δ OH et δ OH de la 1-OH-AQ et la 1,4-$(OH)_2$-AQ est très satisfaisante. On observe de plus les bandes de la Rg - h_6 à 1 452 et 885 cm^{-1} et la Ls - h_8 à 1 432 et 897 cm^{-1} également susceptibles à la deutération qui ne l'était pas dans les hydroxyanthraquinones. Nous pensons qu'elles sont dues aux vibrations respectivement δ OH et δ OD des groupements -OH en position 2,2'.

Malheureusement il ne nous a pas été possible d'étudier l'effet du solvant sur ces bandes du fait de l'existence de bandes intenses des solvants dans ces régions, mais comme nous avons montré précédemment dans le cas des bandes de vibrations de valence ν OH la comparaison avec les spectres des hydroxy- et deutéroxyanthraquinones peut conduire à des attributions valables.

De plus, dans la région 1 600 - 1 500 cm^{-1}, lors de la deutération, nous observons l'apparition des bandes intenses à 1 553 et 1 501 cm^{-1} de la rugulosine-d_6 et à 1 556 et 1 502 cm^{-1} de la lutéoskyrine-d_8. La comparaison des positions et des intensités de ces bandes avec celles des deutéro xyanthraquinones nous permet de les attribuer aux vibrations ν CC des cycles quinoniques apparues à la suite des ruptures des couplages, entre les vibrations δ OH et ν CC, existant dans les molécules hydrogénés.

Dans la région 1 400 - 1 000 cm^{-1} on observe, dans les molécules deutérées, les perturbations des fréquences et des intensités des bandes de composés hydrogénés et notamment celles de la rugulosine à 1 365 , 1 279 , 1 166 et 1 080 cm^{-1} et de la lutéoskyrine à 1 428 , 1 250 , 1 114 et 1 082 cm^{-1}. Nous pensons qu'il s'agit des couplages entre les vibrations δ OH et δ CH qui sont rompus dans les composés deutérés provoquant ainsi l'apparition des bandes δ CH à leurs vraies positions ou intensités, comme nous l'avons déjà observé dans les deutéroxyanthraquinones (Première Partie).

Tableau IV-1 Fréquences de la vibration ν OH de la Rg et la Ls dans de différents solvants et à l'état solide.

Solvant	Rg	Ls
CCl_4 (+)	3 620	3 620
$CDCl_3$ (+)	3 600	3 600
THF (+)	3 360	3 360
DMSO (+)	3 210	3 220
Solide	3 380	3 420

(+) Réf. / 15 /.

1-OH-AQ	1-OD-AQ	Rg-h_6	Rg-d_6	$\frac{\nu}{\nu'}$	1,4-$(OH)_2$-AQ	1,4-$(OD)_2$-AQ	Ls-h_8	Ls-d_8	$\frac{\nu}{\nu'}$	Attributions
		3420 M	2545 M	1,34			3380M	2520 M	1,34	ν OH(D) al
2990 f	2190 M	3000 f	2280 M	1,32	2990 f	2255 M	3000f	2290 M	1,31	ν OH (D) q
		1452 M	1191M	1,22			1432F	1149 M	1,25	δ OH (D) al
1233 F	987 F	1228 F	1042F	1,18	1228 TF	1012 TF	1238F	1037 F	1,19	δ OH (D) q
					1216 TF		1184TF	1015 F	1,17	
		1177 M	1021 M	1,15			1126F	913 F	1,23	
		885 F	775 F	1,18			897F	778 F	1,15	γ OH (D) al
		781 F	604 M	1,29			796F			
788 TF	584 M				800 TF	600 M				γ OH (D) q
		756 F	584 M	1,29			767F	554 M	1,38	

Tableau IV-2 Attribution des vibrations des groupements OH/OD de la Rg-h_6 et -d_6, de la Ls -h_8 et - d_8 et la comparaison avec les hydroxyanthraquinones

CONCLUSION

La substitution isotopique OH / OD de la rugulosine et la lutéoskyrine nous a permis d'attribuer les vibrations des groupements OH dont les fréquences sont très voisines des hydroxyanthraquinones. De plus, nous avons observé les mêmes couplages des vibrations δ OH avec ν CC et δ CH.

On peut penser que la comparaison de l'ensemble des spectres infrarouges de la rugulosine, de la lutéoskyrine et leurs dérivés deutérés avec ceux des hydroxy- et deutéroxyanthraquinones, permettrait une attribution des vibrations de la molécule. Néanmoins, il faut tenir compte de la structure des molécules biologiques dont le squelette "quinonique" n'est pas plan et, en plus, un des cycles benzéniques extérieurs fortement déformé.

BIBLIOGRAPHIE IV

1 - J. BREEN, J.C. DACRE, H. RAISTRICK et G. SMITH
Biochem. J., 60, 618 (1955).

2 - S. SHIBATA, T. MURAKAMI, O. TANAKA, G. CHIHARA, M. SUHIMOTO
Pharm. Bull., Tokyo, 3, 274 (1955).

3 - S. SHIBATA, T. MURAKAMI, M. TAKIDO
Pharm. Bull., Tokyo, 4, 303 et 309 (1956).

4 - S. SHIBATA, Y. OGIHARA, W. KOBAYASHI, S. SEO, I. KITAGAWA
Tetrahedron Letters, 27, 3179 (1968).

5 - U. SANKAWA, S. SEO, N. KOBAYASHI, Y. OGIHARA, S. SHIBATA
Tetrahedron Letters, 53, 5557 (1968).

6 - H. TSUNODA
Proc. 1st US-Japan Conf. Toxic Microorganisms - Honolulu, 1968
US Depart. of Interioz, Washington D.C., p. 143.

7 - T. TATSUNO
Prod. et Prob. Pharm., 18, 180 (1963).

8 - Y. UENO, I. UENO, N. SATO, Y. IITOI, M. SAITO, M. ENOMOTO, M. TSUNODA
Jap. J. Exp. Med., 41, 177 (1971).

9 - N. KOBAYASHI, Y. IITAKA, S. SHIBATA
Acta Cryst., B 26, 188 (1970).

10 - S. SHIBATA, Y. OGIMARA, N. KOBAYASHI, S. SEO, I. KITAGAWA
Tetrahedron Lett., 27, 3179 (1968).

11 - F. TOMA, W. HAAR, J.C. BOUHET, P.P.V. CHUONG, H. RUTERJANS, W. MAURER, P. FROMAGEOT
J. Org. Magn. Res., 7, 496 (1975).

12 - P.P.V. CHUONG, J.C. BOUHET, J. THIERY, P. FROMAGEOT
Tetrahedron, 29, 3533 (1973).

13 - R.F. MOUTON, P. FROMAGEOT
FEBS Lett., 15, 45 (1971).

14 - Y. UENO, A. PLATEL, P. FROMAGEOT
Biochim. Biophys. Acta, 134, 27 (1967).

15 - P. PHAM VAN CHUONG
Thèse, Orsay, n° 1270 (1974).

16 - J.C. BOUHET
"Les mycotoxines du Penicillium Islandicum"
Rapport C.E.A. - Saclay Mai 1975.

17 - J.C. BOUHET, P.P.V. CHUONG, M. HENRY, J.P. LEICKNAM
Rapport C.E.A. - DRA GB 73-15 (1973).

18 - J.C. BOUHET, P.P.V. CHUONG, F. TOMA, M. KIRSZENBAUM, P. FROMAGEOT
J. Agr. Food. Chem. (à paraître).

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié, par spectrométrie de vibrations, la 1-hydroxy- et la 1,4-dihydroxyanthraquinone, leurs dérivés deutéroxy-, leurs complexes magnésiés ainsi que quelques complexes plus simples tels que les acétylacétones de métaux divalents. Cette étude a été considérée comme une approche de l'examen de complexes magnésiés de molécules d'intérêt biologique par formation de liaisons magnésium-oxygène.

Une attribution complète des spectres infrarouges et Raman de l'anthraquinone-9,10 et infrarouge de la 1-hydroxy- et de la 1,4-dihydroxyanthraquinone a été proposée et discutée, en comparaison de nos résultats avec les données de la littérature. En accord avec les données cristallographiques, nous avons assimilé le squelette anthraquinonique à deux noyaux des benzènes orthodisubstitués réunis par des liaisons C - C de caractère aliphatique. Cette attribution réfute certaines erreurs importantes concernant des vibrations C = O , C - O et CC. De plus, la substitution isotopique OH / OD des hydroxyanthraquinones étudiées a permis une attribution des vibrations du ou des groupements OH et une mise en évidence de nombreux couplages surtout des vibrations δ OH avec ν CC et δ CH ; cescouplagesn'existant pas dans les complexes magnésiés.

Une étude, par spectroscopie infrarouge et Raman, des acétylacétonates de Cu (II), Be (II) et Ni (II) a été effectuée en comparaison avec l'acétylacétonate de ^{24}Mg (II) et ^{26}Mg (II). Les résultats obtenus joints à la connaissance des structures cristallographiques, pour les complexes de Cu, Be et Ni, aux données infrarouges

et de calcul de la littérature, nous ont permis de proposer 4 vibrations de valence métal-oxygène pour ces composés. L'une d'elles apparaît très intense dans le spectre Raman à fréquence voisine (450 - 410 cm^{-1}) quelque soit le métal. Elle est proposée comme une vibration symétrique des coordinats par rapport au métal central. Ceci expliquerait que la fréquence de cette vibration dans de l'acétylacétonate de magnésium n'est pas sensible à l'effet isotopique $^{24}Mg / ^{26}Mg$. Cinq autres vibrations dans la région 500 - 300 cm^{-1}, qui subissent un déplacement isotopique des fréquences, sont attribuées aux vibrations ν Mg-O, ce qui serait favorable à la coordination de 6 du magnésium dans le trimère $\left| Mg(acac)_2 \right|_3$; cette structure du trimère a été plus confirmée par les mesures des masses moléculaires. L'attribution des vibrations des coordinats a été effectuée en comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature concernant les divers acétylacétonates métalliques et l'acétylacétone-énolique.

Une attribution complète des spectres de vibrations des anthraquinone-olates de magnésium a été largement facilitée par les résultats précédents concernant les spectres de l'anthraquinone-9,10, de ces dérivés hydroxylés et deutéroxylés. L'étude du comportement spectroscopique des vibrations ν C = O et ν C - O des complexes magnésiés nous a permis de proposer deux structures électroniques du cycle ; la rétention des liaisons simple et double dans $Mg(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ et la distribution relativement symétrique des électrons π dans $\left| Mg(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$. Nous avons observé également des perturbations des vibrations du squelette concernant le cycle benzénique directement engagé dans la chelation ainsi que des vibrations desCC centraux.

Un examen des spectres de vibrations des anthraquinone-olates de magnésium-26 en comparaison avec ceux de magnésium-24 nous a permis d'attribuer des vibrations magnésium-oxygène et de proposer une structure tétraédrique des oxygènes autour du magnésium comme la plus probable.

L'existence des bandes Raman relativement intenses de vibrateur Mg-O des anthraquinone-olates et acétylacétonate de magnésium, mettent en évidence que ces liaisons ne sont pas purement ioniques. Une estimation de distributions des charges sur le magnésium montre que ces liaisons doivent présenter un caractère covalent non négligeable d'environ 60 %.

Une étude par spectromètre infrarouge des composés d'intérêt biologique : la rugulosine, la lutéoskyrine et leurs dérivés deutérés, montre un comportement spectroscopique de ces composés voisin de celui des hydroxy- et deutéroxyanthraquinones ; en particulier, les fréquences des vibrations des groupements OH sont très proches et il existe les mêmes couplages des vibrations δ OH avec ν CC et δ CH du squelette "quinonique". On peut donc penser à une attribution de l'ensemble de la rugulosine et la lutéoskyrine en comparaison avec nos résultats des hydroxyanthraquinones en tenant compte néanmoins des différences structurales de ces composés bis-anthraquinoniques hydroxylés.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

- Purification des produits commerciaux

L'anthraquinone-9,10 provenant de J.T. Baker Chemical a été purifiée par sublimation.

La 1-OH-AQ et la 1,4-$(OH)_2$-AQ provenant de Fluka ont été purifiées par cristallisation dans l'acide acétique glacial.

Les acétylacétonates de magnésium, de nickel et de cuivre provenant de J.T. Baker Chemical, ont été recristallisées dans le benzène et l'acétylacétonate de béryllium purifiée par sublimation.

- Préparation des deutéroxyanthraquinones

La 1-deutéroxy-(1-OD-AQ) et la 1,4-dideutéroxyanthraquinones (1,4-$(OD)_2$-AQ) ont été obtenues par échange isotopique avec l'eau lourde. 150 mg de la 1-OH-AQ ont été dissous dans 60 ml de dioxanne préalablement séché sur du tamis moléculaire de 4 Å et 15 ml de D_2O - provenant du CEA/BIS de teneur isotopique de 99,7 % - ont été ajoutés. La solution a été agitée pendant 3 heures à la température ambiante puis les solvants ont été évaporés sous vide. Cet échange a été répété trois fois et le produit obtenu séché sous vide en présence du P_2O_5 pendant 12 heures.

La 1,4-$(OD)_2$-AQ a été obtenue de la même façon en utilisant 125 mg de la 1,4-$(OH)_2$-AQ dans 60 ml de dioxanne et 25 ml de D_2O.

Le taux de deutération déterminé à partir des spectres infrarouges est de l'ordre de 90 % pour les deux composés.

- Préparation des anthraquinone-olates de magnésium

La préparation d'anthraquinone-olate-1 de magnésium $Mg\,(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$ a été déjà décrite par WALKER / III.9 / dans le méthanol suivant la réaction :

$$1\text{-}OH\text{-}AQ + NaOH \rightleftharpoons Na\text{-}1\text{-}O\text{-}AQ + H_2O$$

$$2\ Na\text{-}1\text{-}O\text{-}AQ + MgCl_2 \rightleftharpoons Mg\,(1\text{-}O\text{-}AQ)_2 \downarrow + 2\ NaCl$$

Nous avons utilisé le même procédé pour l'obtention d'anthraquinone-diolate-1,4 de magnésium $\left| Mg\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$.

$Mg\,(1\text{-}O\text{-}AQ)_2$

560 mg de la 1-OH-AQ ont été dissous dans 150 ml de méthanol à l'ébullition puis 100 ml de NaOH en pastille ont été ajoutés. Après la dissolution totale de la soude, 125 mg de $MgCl_2 \times 6\ H_2O$ préalablement dissous dans 150 ml de méthanol ont été ajoutés goutte à goutte à la solution fortement agitée et maintenue à l'ébullition. Après l'addition totale de $MgCl_2$ la solution a été maintenue à l'ébullition pendant 2 heures puis à la température de 0°C pendant 24 heures.

Le précipité ainsi obtenu a été filtré et lavé avec de petites portions de méthanol à l'ébullition et ensuite séché sous vide à 120°C pendant 24 heures.

$\left|Mg\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$

Ce complexe a été obtenu en utilisant 600 mg de $1,4\text{-}(OH)_2\text{-}AQ$, 200 mg de NaOH en pastilles dissous dans 200 ml de méthanol et en ajoutant 255 mg de $MgCl_2 \times 6\ H_2O$ dissous dans 100 ml de méthanol.

La vraie formule chimique prévue pour ce complexe est $Na\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\text{-}\left|Mg\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n Na$ (figure III.1.B) ; pour désigner ce composé dans le texte, nous avons adopté une formule abrégée $\left|Mg\,(1,4\text{-}O_2\text{-}AQ)\right|_n$.

Les anthraquinone-olates de magnésium-26 ont été préparés dans des conditions rigoureusement identiques aux précédentes en utilisant $^{26}MgCl_2 \times 6\ H_2O$.

$^{26}MgCl_2 \times 6\ H_2O$

170 mg de ^{26}MgO - provenant d'Oak Ridge à 99,42 % de ^{16}Mg - ont été placés dans 20 ml d'eau fraîchement distillée puis 22 ml 0,4 N HCl - Titrisol Merck - ont été ajoutés et la solution fortement agitée à la température ambiante. Après la dissolution complète de ^{26}MgO l'eau a été évaporée sous vide et le produit séché sous vide en présence de NaOH en pastilles pendant 48 heures.

Pendant la préparation des anthraquinones-olates de magnésium, nous avons rencontré un certain nombre de difficultés et, en particulier, la précipitation de la $Mg(OH)_2$ simultanément avec les complexes. La présence de la $Mg\,(OH)_2$ a été déterminée dans les spectres infrarouges des anthraquinones-olates de magnésium par l'apparition d'une bande fine et intense à 3 700 cm^{-1} et une bande très large et également intense vers 450 cm^{-1} . Nous avons donc standardisé les conditions de préparation des complexes magnésiés afin d'obtenir des produits purs.

Le Tableau III.1 montre les résultats d'analyse chimique élémentaire de deux anthraquinone-olates de magnésium-24 étudiés.

- Préparation des anthraquinone-olates de sodium

Na (1-O-AQ)

500 mg de la 1-OH-AQ ont été dissous dans 50 ml de THF (+) fraîchement distillés sur sodium métallique et 200 mg de sodium métallique ont été ajoutés. La solution a été maintenue à l'ébullition pendant 7 heures à l'abri de l'humidité. Le produit précipité a été filtré et lavé au THF puis séché sous vide pendant 24 heures.

Na_2 (1,4-O_2-AQ)

Le composé Na_2 (1,4-O_2-AQ) a été obtenu de la même façon en utilisant 300 mg de la 1,4-$(OH)_2$-AQ dans 50 ml de THF en présence de 300 mg de sodium métallique.

- Préparation d'acétylacétonate de magnésium-26

200 mg de $^{26}Mg\ Cl_2 \times 6\ H_2O$ ont été dissous dans 1 ml d'ammoniaque concentré puis 0,5 ml d'acétylacétone fraîchement distillée ont été ajoutés et la solution fortement agitée à la température ambiante. Par la suite 3 ml de H_2O ont été ajoutés et le précipité a été filtré et lavé avec des petites portions d'eau puis le produit a été séché à 100°C pendant 2 heures.

- Préparation de la rugulosine-d_6 et la lutéoskyrine-d_8

Cette préparation a été effectuée en collaboration avec J.C. BOUHET (D.B. CENS).

(+) THF = Tétrahydrofuranne.

Rg - d_6

150 mg de rugulosine-h_6 (+) ont été dissous dans 1,7 ml de 1 M NaOD (CEA/BIS teneur en D ~ 99,5 %) dans D_2O (CEA/BIS teneur en D ~ 99,8 %) puis précipités par l'addition de 3 ml 1 M DCL (CEA/BIS teneur en D ~ 99,5 %) dans D_2O. Le précipité a été filtré et lavé à D_2O jusqu'à pH 6.

Cet échange a été effectué deux fois puis le produit a été séché sous vide en présence du P_2O_5 pendant 48 heures.

Ls - d_8

La lutéoskyrine-d_8 a été préparée de la même façon en utilisant 150 mg de lutéoskyrine-h_8 (+) dissous dans 2,21 ml 1 M NaOD dans D_2O et précipité par 2,5 ml 1 M DCL dans D_2O.

- Enregistrement des spectres

1. Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges des produits à l'état solide en suspension dans l'huile de paraffine (nujol) et dans le poly-(chlorotrifluoroéthylène) (voltatef) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PE 180 avec la résolution 1,5-2,0 cm^{-1} L'utilisation d'un cryostat équipé des faces en CsI a permis l'enregistrement des spectres dans la région 4 000 - 200 cm^{-1} à la température ambiante (300 K) et celle de l'azote liquide (77 K). Les spectres dans l'infrarouge lointain (200 - 50 cm^{-1}) des produits à forte concentration en suspension dans le nujol ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant les faces en polyéthylène.

(+) La Rg-h_6 et la Ls-h_8 ont été obtenues par J.C. BOUHET.

La précision des mesures des fréquences est de $\pm$ 1 cm^{-1} pour des bandes fines ; elle est plus faible pour les bandes larges ou peu intenses.

Dans le cas des anthraquinone-olates de magnésium, le déplacement des bandes dans la région 500-250 cm^{-1} a pu être déterminé avec une précision de $\pm$ 0,5 cm^{-1} en superposant les spectres correspondants.

2. Spectres de diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman à l'état solide (poudres ou cristaux) à 300 K ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre CODERG T 800 équipé d'un laser à argon ionisé Spectra Physics modèle 170 (raies excitatrices utilisées : 5 145 Å puissance 200 mW et 4 579 Å puissance 100 mW) et d'un laser He-Ne OIP modèle 181 B (raie excitatrice 6 328 Å puissance 80 mW). La résolution était de 2 à 5 cm^{-1} suivant la raie excitatrice utilisée.

Les spectres Raman des composés suivants : 1-OH(D)-AQ , 1,4- $\left|(OH)(D)\right|_2$-AQ et Mg (1-O-AQ)$_2$ présentent une fluorescence importante. Leur examen était donc impossible à effectuer.

Le spectre du composé photosensible $\left| Mg\ (1,4\text{-}O_2\text{-}AQ) \right|_n$ a été obtenu en utilisant la cellule tournante Coderg.

La précision des mesures de fréquences est de $\pm$ 2 cm^{-1} pour les bandes fines ; elle est plus faible pour les bandes larges ou peu intenses.

3 - Spectres d'absorption électronique

Les spectres d'absorption électronique dans le visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 118. L'examen des produits en solution a été effectué en utilisation des cellules en quartz de 1 mm d'épaisseur. Les spectres

d'absorption des produits à l'état solide ont été enregistrés en plaçant une couche fine de suspension du produit dans le nujol entre les faces en quartz.

- Analyse chimique élémentaire

Le dosage de 4 éléments (Mg , Na , C et H) des anthraquinone-olates de magnésium a été effectué par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. (Thiais).

Les résultats sont présentés dans le Tableau III.1.

- Osmométrie en phase vapeur

Principe

On détermine la différence de température (Δ T) entre deux thermistances ; sur l'une on dépose une goutte du solvant et sur la seconde une goutte de la solution du composé étudié dans le même solvant. Les thermistances sont placées dans une cellule de mesure à température constante contenant du solvant dont la tension de vapeur est également constante.

L'abaissement de tension de vapeur de la solution (Loi de Raoult) provoque une condensation des vapeurs du solvant, sur cette thermistance ; la chaleur de condensation provoque une augmentation de température de la solution jusqu'à ce que sa tension de vapeur devienne égale à celle du solvant.

Comme la différence de température (Δ T) entre les deux gouttes dépend de leur différence de tension de vapeur et celle-ci seulement du nombre de molécules dissoutes, on peut déterminer la masse moléculaire d'après la formule suivante :

$$M = \frac{P \cdot 10^{-2}}{m \times V}$$

où

M est la masse moléculaire

P poids du composé étudié en mg

V quantité du solvant en cm^3

m molarité trouvée d'après une courbe d'étalonnage (+) et Δ T mesuré pour le composé étudié.

Mesures

Les mesures des masses moléculaires par osmométrie en phase vapeur ont été effectuées à l'aide d'un appareil universel de mesure de température Knauer. La température de la cellule de mesure était de 37°C pour les solutions des produits dans le benzène et de 60°C pour les solutions dans la pyridine.

Chaque série de mesures a été composée de 10 lectures des différences de température (Δ T) à temps constant après l'introduction des échantillons sur les thermistances.

A partir de ces données la valeur moyenne de la Δ T et l'écart-type ont été calculés.

Ces mesures ont été effectuées aussi bien pour l'établissement des courbes d'étalonnage de molarité en fonction de la valeur Δ T pour le benzyl dans le benzène et dans la pyridine que pour les solutions correspondantes des composés étudiés.

Manuscrit reçu le 3 août 1976

(+) voir Figure II.3 et III.3.